



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

**STUDIUM OXIDACE OXIDU UHELNATÉHO NA PLATINĚ
POMOCÍ UHV-SEM**

STUDY OF CO OXIDATION ON PLATINUM BY UHV-SEM

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

ANTONÍN JAROŠ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. PETR BÁBOR, Ph.D.

BRNO 2021

Zadaní bakalářské práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství
Student: **Antonín Jaroš**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce: **Ing. Petr Bábor, Ph.D.**
Akademický rok: 2020/21

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Studium oxidace oxidu uhelnatého na platině pomocí UHV–SEM

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Bakalářská práce se bude zabývat studiem oxidací oxidu uhelnatého na povrchu platiny pomocí ultravakuového elektronového mikroskopu (UHV–SEM). Cílem práce je provést a pozorovat řízenou adsorpci oxidu uhelnatého na povrchu platiny a následnou oxidaci pomocí adsorpce kyslíku při vzniku oxidu uhličitého. Bude rovněž studován vliv přítomnosti grafenu na povrchu platiny na dynamiku této reakce.

Cíle bakalářské práce:

1. Provedte in–situ pozorování růstu grafenu na platině pomocí UHV–SEM.
2. Pokuste se provést kontrolovaný růst dvou vrstev grafenu v UHV–SEM.
3. Provedte řízenou adsorpci oxidu uhelnatého a jeho následnou oxidaci na platině. Tyto procesy monitorujte pomocí UHV–SEM.
4. Provedte řízenou adsorpci oxidu uhelnatého a jeho následnou oxidaci na platině s částečným pokrytím grafenem. Tyto procesy monitorujte pomocí UHV–SEM.

Seznam doporučené literatury:

VAN SPRONSEN, Matthijs A., Joost W.M. FRENKEN a Irene M.N. GROOT. Surface science under reaction conditions: CO oxidation on Pt and Pd model catalysts [online]. 2017. ISSN 14604744. Dostupné z: doi:10.1039/c7cs00045f

PERILLI, Daniele, Sara FIORI, Mirco PANIGHEL, Hongsheng LIU, Cinzia CEPEK, Maria PERESSI, Giovanni COMELLI, Cristina AFRICH a Cristiana DI VALENTIN. Mechanism of CO Intercalation through the Graphene/Ni(111) Interface and Effect of Doping. The journal of physical chemistry letters [online]. 2020, 11(20), 8887–8892. ISSN 19487185. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jpcclett.0c02447

JAKUBITH, S., H. H. ROTERMUND, W. ENGEL, A. VON OERTZEN a G. ERTL. Spatiotemporal concentration patterns in a surface reaction: Propagating and standing waves, rotating spirals, and turbulence. *Physical Review Letters* [online]. 1990, 65(24), 3013–3016. ISSN 00319007. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevLett.65.3013

REIMER, L.: *Scanning Electron Microscopy, Physics of Image Formation and Microanalysis*, Springer

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2020/21

V Brně, dne

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

Abstrakt

Tato bakalářská práce je zaměřená na studium heterogenní katalytické oxidace CO na povrchu platiny, ale také ve stísněném prostoru mezi platinou a vrstvou grafenu. Práce je rozdělena do dvou částí – teoretické a experimentální. V teoretické části jsou obecně vysvětleny důležité principy uplatňující se v rámci této práce, jako je stavba rastrovacího elektronového mikroskopu, růst grafenu, průběh katalytické oxidace CO a oscilační mód této reakce, a v neposlední řadě průběh této reakce pod grafenem. Experimentální část se poté chronologicky zaměřuje na jednotlivé úkoly zadání práce.

Summary

This bachelor's thesis is focused on the study of heterogeneous catalytic oxidation of CO on the surface of platinum, but also in the confined space between platinum and graphene. The thesis is separated into two parts – theoretical and experimental. In the theoretical part, there is a general explanation of important principles regarding this thesis, such as the structure of scanning electron microscope, growth of graphene, evolution of the catalytic oxidation of CO and oscillatory mode of this reaction, and lastly evolution of the same reaction under the graphene. The experimental part is chronologically concerned about individual tasks of bachelor's thesis.

Klíčová slova

Heterogenní katalytická reakce, CO oxidace, oscilace, grafen, nanoreaktor, platina, SEM

Keywords

Heterogenous catalytic reaction, CO oxidation, oscillations, graphene, nanoreactor, platinum, SEM

JAROŠ, A. *Studium oxidace oxidu uhelnatého na platině pomocí UHV-SEM*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2021. 63 s. Vedoucí Ing. Petr Bábor, Ph.D.

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval sám, pod dohledem mého vedoucího, s využitím různých literárních zdrojů, jež jsou všechny uvedeny v seznamu citací.

Antonín Jaroš

Rád bych poděkoval vedoucímu bakalářské práce doktoru Ing. Petru Báborovi, Ph.D. za jeho odborné vedení, konzultace, trpělivost, podnětné návrhy k práci a laskavý přístup. Děkuji doktorům Marcu Willingerovi a Zhu-Jun Wangovi z instituce ETH Zurich za konzultace v průběhu experimentů. Dále bych chtěl poděkovat institutu CEITEC Nano za poskytnutí potřebného zázemí. V neposlední řadě děkuji rodině a přátelům za to, že mi byli oporou během celého studia.

Antonín Jaroš

Obsah

Úvod	3
1 Teoretická část bakalářské práce	5
1.1 Rastrovací elektronový mikroskop	5
1.1.1 Stavba SEM	5
1.1.2 Signál	7
1.2 Millerovy indexy, Woodsova notace	12
1.3 Grafen	14
1.3.1 Objev	14
1.3.2 CVD	15
1.3.3 Platina jako substrát	16
1.4 Oscilační heterogenní katalýza	18
1.4.1 Úvod	18
1.4.2 Oscilační mód reakce	19
1.4.3 Pozorování časoprostorových obrazců	22
1.4.4 Časoprostorová samoorganizace oscilací	23
1.5 Reakce pod grafenem	23
2 Experimentální část studentské práce	25
2.1 Aparatura, paletky a příprava vzorků	25
2.2 Růst grafenu	28
2.2.1 Růst grafenu za snižování teploty	28
2.2.2 Růst grafenu za zvyšování teploty	33
2.2.3 Růst s vodíkem	34
2.3 Oscilační heterogenní katalýza	35
2.3.1 Cesta za vybuzením oscilací	35
2.3.2 Význam kontrastu	38
2.3.3 Efekty změn podmínek reakce	40
2.3.4 Efekty elektronového svazku na reakci	42
2.3.5 Bílé vlny	43
2.3.6 Kontrastní profil vln	51
2.4 Oscilační reakce a grafen	53
Závěr	57
Seznam literatury	61
Seznam zkratk	63

Úvod

Heterogenní katalytická oxidace CO je reakce těšící se stále vyšší pozornosti. Dnes je kladen mohutný důraz na ekologii a ochranu přírody. Je již povinností, aby každé auto mělo vysoce efektivní katalytický konvertor odstraňující škodliviny výfukových plynů. Právě v těchto konvertorech je zažehnuta heterogenní katalytická reakce, jíž se tato bakalářská práce zabývá. Má práce je nicméně zaměřena na specifický mód této reakce, kdy za určitých podmínek dochází k výrazným oscilacím v reakční rychlosti. K tomuto dochází daleko od termodynamického ekvilibria, lze tedy pozorovat zajímavé projevy jednotlivých externích podmínek na danou reakci [1]. Oscilace oxidace CO byly výrazně zkoumány v 90. letech minulého století převážně pomocí fotoemisní elektronové mikroskopie (angl.: *Photoemission Electron Microscopy* – PEEM), ale doposud tato reakce nebyla popsána pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (angl.: *Scanning Electron Microscope* – SEM), který mnou byl použit.

Grafen je velmi zajímavý materiál, který přitahuje stále větší zájem vědecké společnosti. Za dvě desítky let byl grafen řádně charakterizován a bylo vyvinuto mnoho způsobů jeho výroby. Zároveň byly prozkoumány různé fyzikální vlastnosti jedno i vícevrstvého grafenu. Je obecně známo, že působí jako inhibitor chemických reakcí. V nedávné době ovšem byla pozorována reakce nejrozličnějších molekul ve stísněném prostoru mezi grafenem a povrchem daného kovu [2, 3]. Při experimentech byla pozorována doposud nepopsaná zvýšená aktivita reaktantů. Zde se naskytá představa použití jedné vrstvy grafenu jako nanoreaktoru, v němž by docházelo k výraznému posměnění chování nejrozličnějších chemických reakcí. V dosud nepublikované práci doktor Zhu-Jun Wang a doktor Marc George Willinger z instituce ETH Zurich pozorovali průběh oscilační reakce pod grafenem. K tomu využili environmentální SEM.

Mým cílem v rámci této bakalářské práce bylo naučit se pracovat s elektronovým mikroskopem. Dále si osvojit in-situ růst grafenu a objevit správné postupy iniciace oscilační reakce při podmínkách co nejblížeš ultravysokému vakuu (angl.: *Ultra High Vacuum* – UHV). V závěrné fázi měly být spojeny všechny získané znalosti z jednotlivých oblastí za dosažením posledního cíle: pozorování efektu nanoreaktoru na oscilační heterogenní katalýzu CO a O₂ při nízkých tlacích.

1. Teoretická část bakalářské práce

1.1. Rastrovací elektronový mikroskop

Pro pozorování nejrůznějších objektů byla dlouhou řadu let využívána klasická světelná mikroskopie. Světelné mikroskopy ovšem nejsou vhodné pro pozorování objektů s rozměry v řádech submikrometrů. Každý mikroskop je totiž charakterizován takzvanou mezní rozlišovací schopností, která je úměrná vlnové délce použitého světla. Příčinu můžeme hledat v difrakci, kdy elektromagnetické záření dopadá na překážky, jejichž rozměry jsou srovnatelné s jeho vlnovou délkou. Difrakce způsobuje rozplývání každého bodu do plošky, čímž je ztracena část informace. Snadným řešením problému je snížení oné vlnové délky, čehož využívá elektronová mikroskopie.

Je pro nás známým faktem, že na elektron procházející elektrickým a magnetickým polem působí Lorentzova síla:

$$\mathbf{F}_L = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) = q\mathbf{E} + q\mathbf{v} \times \mathbf{B} = \mathbf{F}_e + \mathbf{F}_b. \quad (1.1)$$

\mathbf{E} v rovnici značí intenzitu elektrického pole, \mathbf{B} magnetickou indukci, q je náboj částice a \mathbf{v} její rychlost. Uvedená rovnice je nesmírně důležitá, neboť v ní vystupují dvě síly, jichž se využívá pro manipulaci s elektrony v elektronových mikroskopech – síla elektrická \mathbf{F}_e a magnetická \mathbf{F}_b . Umístíme-li elektron v klidu do potenciálového spádu, začne se pohybovat a vzroste jeho kinetická energie. Tato energie elektronů se udává v elektronvoltech (eV). Pokud je elektron urychlen napětím deseti voltů, říkáme, že jeho kinetická energie E_k je rovna deseti elektronvoltům. S pomocí de Broglieovy hypotézy můžeme elektronům přiřadit jejich vlnovou délku. K tomu použijeme vzorec pro vlnovou délku de Broglieho vlny:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE_k}}, \quad (1.2)$$

kde h je neredukovaná Planckova konstanta, p velikost hybnosti elektronu, m jeho hmotnost a nakonec E_k jeho kinetická energie. Z rovnice je možné určit, že již elektron s energií $E_k = 1$ eV má vlnovou délku $\lambda \sim 1$ nm. Pro elektrony s vyšší energií již difrakce nehraje významnou roli. Výsledné rozlišení je limitováno schopností fokusovat svazek do co nejmenší stopy, což závisí na optickém systému a též vlnové délce. U SEM je typické urychlovací napětí 1 kV až 50 kV (přibližně 10 krát menší, než pro mikroskopy transmisní) [4].

1.1.1. Stavba SEM

Klasické světelné mikroskopy sestávají ze zdroje světla a z různých čoček a detektorů. SEM má stavbu podobnou. Můžeme jej rozdělit na 2 části – tubus a hlavní komoru. V tubusu se nachází zdroj a složitá elektromagnetická optika zajišťující potřebné vlastnosti elektronového mikroskopu, v komoře pak pozorovaný vzorek spolu s detektorem.

Zdroj elektronů sestává z tenkého vlákna, které buď je, nebo není žhavené. Dále ke zdroji může být přiložen potenciál. V dnešní době rozlišujeme 2 základní typy zdrojů – zdroj termionický (angl.: *Thermionic Gun*) a zdroj emise elektrickým polem (angl.: *Field-Emission Gun* – FEG) (obrázek 1.1a,b). Často využívaný je také Schottkyho emisní zdroj (angl.: *Schottky Emission Gun*), který je kompromisem prvních dvou zdrojů. Každý zdroj

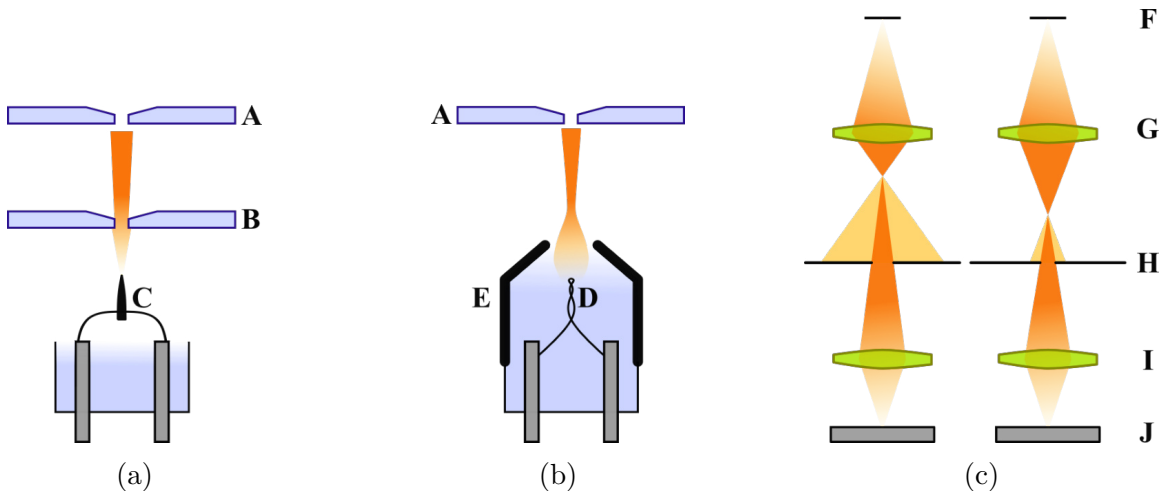
elektronů má lehce odlišné výhody a nevýhody, jejich účel je ovšem totožný – uvolnění elektronů z materiálu do volného prostoru. Termionický zdroj k tomu využívá vysoké teploty. Pohybujícímu se elektronu v materiálu vlákna je z důvodu vyšší teploty dodávána dostatečná energie na překonání takzvané výstupní práce W , díky čemuž uniká z povrchu žhaveného vlákna. Elektrony uvolněné tímto zdrojem opouští povrch pod náhodným směrem dle Lambertova kosinového zákona:

$$j(\theta) = j_m \cos(\theta), \quad (1.3)$$

kde j_m je hustota proudu elektronů ve směru kolmém na povrch a $j(\theta)$ hustota ve směru odchýleného od kolmice o úhel θ . Z tohoto důvodu se ihned pod žhavené vlákno umísťuje Wehneltův cylindr, který zajišťuje prvotní fokusaci svazku. Naopak FEG využívá faktu, že v okolí velmi ostrých hrotů s přiloženým potenciálem výrazně narůstá síla elektrického pole \mathbf{E} . Pro představu si můžeme vybavit jev středoškolské učebnicové fyziky vznikající v okolí silně nabitých ostrých hrotů za atmosférického tlaku – korónu. Elektrony z tohoto zdroje jsou poměrně fokusované ve směru hrotu, není tak potřeba používat Wehnelt.

Zdroji uvolněné elektrony jsou elektrostatičnou silou (viz rovnice 1.1) urychlovány směrem k anodě, čímž získávají energii 1 keV až 50 keV [4]. Pokud je v anodě vytvořen malý otvor, elektrony za ni pronikají a již urychlené se pohybují zbývajících částí tubusu směrem ke vzorku. V této fázi tedy máme svazek urychlených elektronů, jehož stopa je široká a neřiditelná, což zdaleka není vhodné pro pozorování. Je potřeba najít určitý způsob, kterým by mohl být měněn proud a směr elektronů či obecný tvar svazku.

Tyto parametry jsou měněny sérií elektromagnetických čoček, které jsou umístěny v tubusu. Čočky typicky sestávají z cívek protékaných elektrickým proudem, přičemž vytváří magnetické pole charakterizované vektorem magnetické indukce \mathbf{B} . Pokud elektron prolétá vhodným způsobem tímto polem, výsledkem je magnetická síla (viz rovnice 1.1) působící k optické ose tubusu. Ve zjednodušeném případě rozeznáváme dva vysoce důležité typy čoček – kondenzor a objektiv (obrázek 1.1c). Kondenzor je elektromagnetická čočka v horní části tubusu. Pod kondenzorem se nachází apertura kondenzoru. Změnou elektrického proudu v cívce je ovlivňováno magnetické pole, a tedy i rozšíření a zúžení



Obrázek 1.1: a) FEG; b) Termionický zdroj; c) Uspořádání kondenzoru a objektivu. Pozn.: A – urychlující apertura; B – extrační apertura; C – jehla (typicky z wolframu); D – žhavicí vlákno (typicky z wolframu); E – Wehneltova apertura; F – zdroj; G – čočky kondenzoru; H – apertura kondenzoru; I – čočky objektivu; J – vzorek.

svazku dopadajícího na aperturu. Tímto je měněn proud primárních elektronů dopadajících na vzorek. Pod aperturou se nachází objektiv, který znovu fokusuje zbylé elektrony do co nejmenší plochy za účelem vytvoření nanometrové stopy svazku ve výšce povrchu vzorku [5].

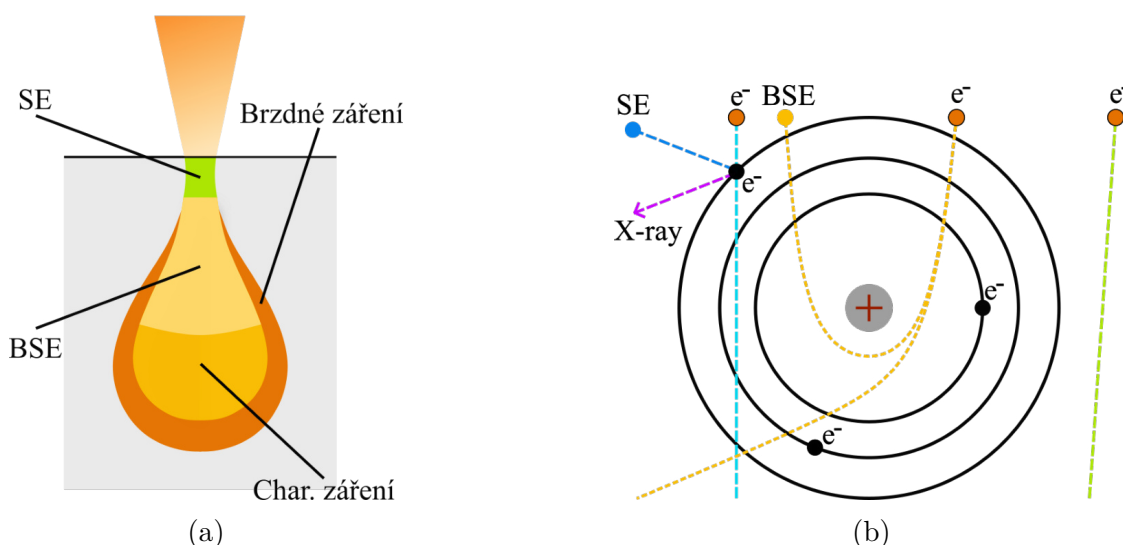
Další důležitou součástí jsou deflektory svazku, které zajišťují vychýlení svazku v osách x, y . Změnou proudu v deflektorech – a tím i magnetického pole působící na elektrony – je zajištěno rastrování svazku po vzorku, tedy získávání signálu z různých jeho částí. Zvětšení je zajišťováno omezením rastrované plochy.

Stejně jako u světelné mikroskopie i zde dochází ke vzniku různých vad. Například astigmatismus je vada, která je výsledkem rozdílných výkonů elektromagnetických čoček v rovině kolmé k rovině svazku. Tuto vadu můžeme eliminovat pomocí další sady čoček v tubusu – stigmátorů. I ostatní vady (sférická, chromatická) jsou dobře omezitelné, díky čemuž lze finální stopa svazku snížit do jednotek nanometrů. Výsledné rozlišení SEM je v řádu 1–10 nm [4].

1.1.2. Signál

Námi pozorovaný obraz na monitorech je většinou výstižný a lehce pochopitelný, ovšem za touto jednoduchostí se skrývá složitý systém. Při dopadu svazku na povrch vzorku dochází k pronikání elektronů pod povrch a jejich následnému rozptylu, který dává vzniku mnoha druhů signálů (obrázek 1.2a). Tento průnik a rozptyl závisí na energii elektronů (urychlujícím napětí), složení vzorku (atomárním čísle atomů) a hustotě vzorku (typu krystalické mřížky, fázi látky). Čím větší je energie elektronů, tím dále proniknou pod povrch. Naopak čím větší je hustota materiálu či atomární číslo, tím méně proniknou [5]. Elektrony typicky pronikají do hloubek v řádech 10 nm až 10 μm [4].

Dle [6] dochází ke dvěma typům rozptylu, jejichž dílem se postupně snižuje energie primárního elektronu až do jeho absorpce materiálem. Jedná se o rozptyl elastický, způsobený elektrostatickou interakcí elektronu s jádrem atomu, a rozptyl neelastický, způsobený interakcí elektronu s elektrony atomů (obrázek 1.2b). Při rozptylu elastickém dochází k minimálním ztrátám energie elektronu, může ovšem dojít k výrazné změně směru letu.

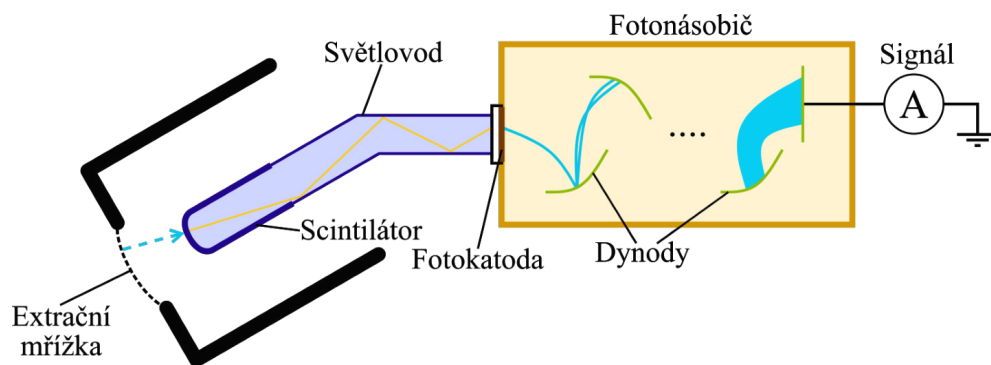


Obrázek 1.2: a) Interakční oblast primárních elektronů se substrátem a vznik mnohých druhů signálů; b) interakce primárních elektronů se substrátem na atomární úrovni.

Ve většině případů dochází k dopřednému rozptylu (vychylovací úhel $\varphi < 90^\circ$). Některé primární elektrony jsou ovšem odkloněny o úhel větší (vychylovací úhel $\varphi > 90^\circ$). I když se jedná o stále stejný, primární elektron, je nazýván zpětně odražený elektron (angl.: *Back-Scattered Electron* – BSE). Za BSE je označen každý elektron, jehož kinetická energie E_k přesáhne hodnotu 50 eV [4]. Má dostatečně vysokou energii, díky čemuž může z poměrně velké hloubky pod povrchem uniknout do volného prostoru, kde jej lze zachytit vhodným detektorem. Pokud je elektron rozptýlen neelasticky, dojde ke změně jeho kinetické energie bez výrazného ovlivnění dráhy jeho letu. Tato energie je předána elektronům atomů. Pokud jde o valenční elektrony, část energie je spotřebována na překonání výstupní práce W , přičemž zbylá část se projeví jako kinetická energie E_k [6]. Dochází k emisi takzvaných sekundárních elektronů (angl.: *Secondary Electrons* – SE). Jejich kinetická energie na rozdíl od BSE není vysoká. Za SE považujeme elektrony s energií nižší než 50 eV [4]. SE jsou výrazně neelasticky rozptylovány, což je způsobené faktem, že neelastický rozptyl závisí inverzně na kinetické energii E_k elektronů. SE tak urazí pouhé jednotky nanometrů, než jsou pohlceny materiálem [6].

Nyní je již zřejmý hlavní rozdíl signálů získaných pomocí SE a BSE. Sekundární elektrony se mohou do volného prostoru dostat pouze z úzké, povrchové vrstvy materiálu. Nesou informaci o topografii povrchu. Naopak zpětně odražené elektrony se dostávají k povrchu z velkých hloubek a jsou výrazně ovlivněny typem materiálu. Nesou informaci o jeho složení. Při použití detektoru SE typicky nejsme schopni rozlišit původ elektronů. Výsledkem je tedy obraz s částečnou topografickou a materiálovou informací [4].

Detektor SE se typicky umísťuje na stranu komory. Existuje mnoho typů, z nichž nejvyužívanější je Everhart-Thornleyův detektor (obrázek 1.3), který se využívá kvůli svým vynikajícím vlastnostem: efektivně zesiluje signál, způsobuje malý šum a detekuje elektrony z širokého spektra energií [4]. Sestává z několika částí. První je kladně nabitá mřížka. Potenciál této mřížky přitahuje SE, jejichž dráha letu je snadno ovlivnitelná z důvodu jejich nízké kinetické energie E_k . Elektrony, které proniknou mřížkou, jsou urychlovány vysokým napětím a dopadají na kladně nabitý scintilátor. Scintilátor je tvořen malou vrstvou fosforu se schopností katodoluminiscence – schopností emitovat fotony viditelného záření při dopadu nabitě částice. Světlo je za pomoci totálního odrazu vedeno k fotokatodě umístěné na vnitřní straně fotonásobiče. Ta je charakteristická nízkou výstupní prací. Při dopadu tak dojde k emitování elektronu, jenž je dále urychlen napětím 100 V až 200 V k sérii elektrod nazývaných dynody. Zde narazí na vrstvičku materiálu, která je schopná generovat velké množství SE. Proces se mezi dynodami opakuje, až je počet elektronů natolik vysoký, že jsme proud elektronů schopni měřit klasickým ampérmetrem [6].



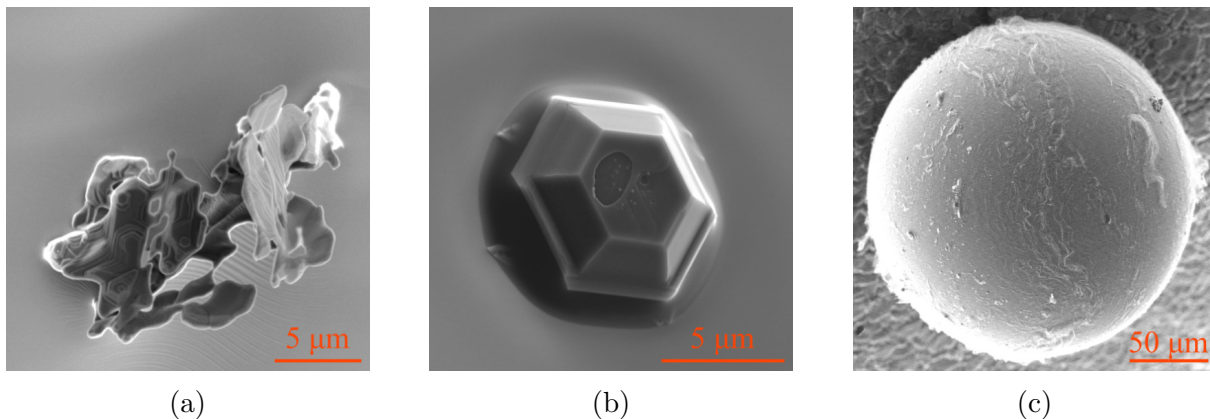
Obrázek 1.3: Everhart-Thornleyův detektor.

Výtěžek SE je vysoce ovlivněn pozicí detektoru na straně komory. V reálné situaci při dopadu primárních elektronů na hrboletý povrch záleží, na jakou stranu hrbolku elektrony dopadnou. Pokud dopadnou na stranu hrbolku k detektoru přivrácenou, jsou do něj snadno vtaženy. Při dopadu na stranu druhou již ne. Při pozorování obrazu nám poté přijde, jako by pozorované místo bylo ozářeno světlem lampičky umístěné u detektoru [6].

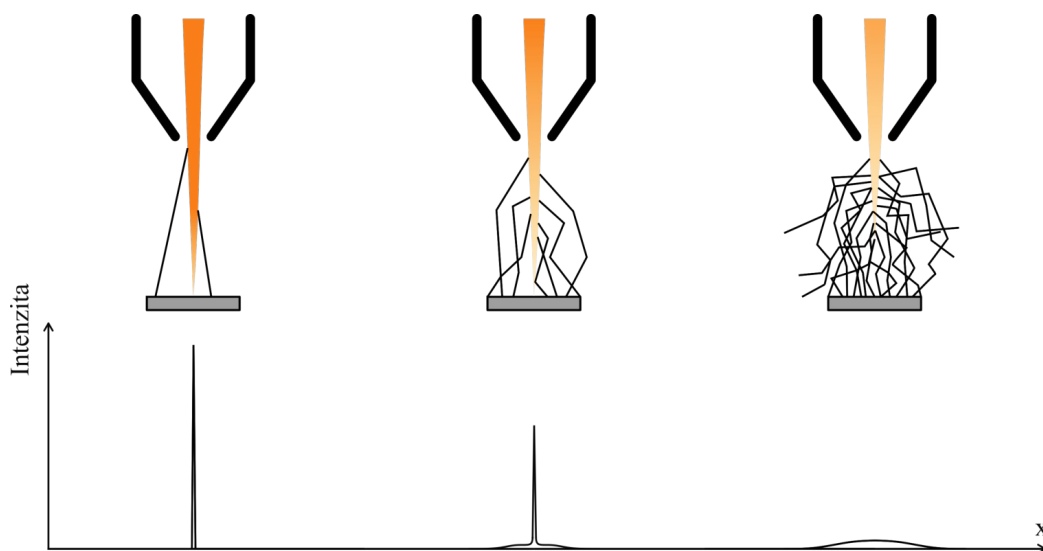
Nerovnost povrchu hraje mnoho dalších rolí při zobrazování. Ideální situací je dopad svazku na povrch k němu kolmý. Při dopadu na povrch skloněný dojde ke zvýšení intenzity signálu. Příčinou je zvětšení velikosti stopy svazku při sklonu dopadové plochy – z kruhové stopy se stane elipsa – a tím pádem i zvětšení interakčního objemu elektronů. Podobná situace nastává na ostrých hranách. Primární elektrony rozptýlené ve velké hloubce se mohou opět dostat k povrchu a způsobit další emisi SE. Celá situace zahrnující detekci elektronů a signál je velice výstižně vykreslena na obrázku 1.4. Reálné případy poté na obrázku 1.5 [6].

Detektor SE může být umístěn do ještě jedné pozice – pokud lze vzorek výrazně přiblížit objektivu, umístujeme jej nad čočky objektivu. Princip je jednoduchý: na emitované SE působí magnetické pole objektivu, díky čemuž se pohybují po šroubovité trajektorii nad objektivem a odtud jsou extrahovány kladně nabitou mřížkou detektoru. Tento detektor se nazývá tubusový detektor (angl.: *in-beam/in-lens detector*) [4].

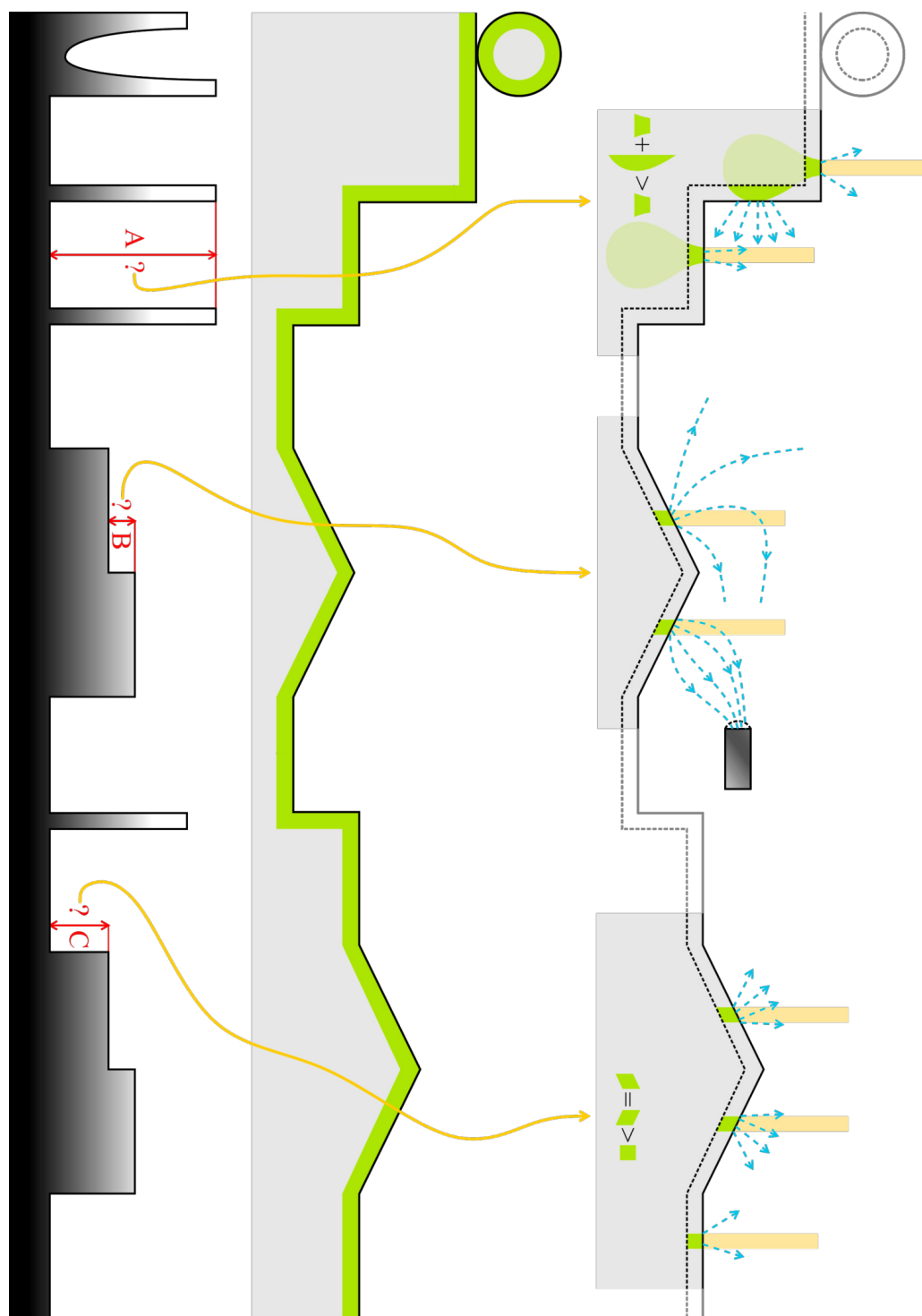
Pro správné pozorování objektů je nutno zajistit dobrý tlak v tubusu i komoře. K rozptýlu elektronů dochází i při průchodu hustou atmosférou, což vyústí v rozšíření stopy svazku na vzorku. Aby se zkrátila dráha elektronu v hustém plynu, vzorek je umístován velmi blízko objektivu. Ze stejného důvodu je potřeba zajistit nízký tlak i v tubusu. Série apertur naštěstí omezuje pronikání plynu do tohoto prostoru, jehož čerpání je navíc zajištěno samostatnou vývěvou. Dokud přinejmenším 5 % primárních elektronů není rozptýleno, jsme schopni získat alespoň nějaký obraz, neboť zbývající elektrony jsou rozptýleny do všech směrů stejnou vahou, a tedy podílí se pouze na zvýšení signálu pozadí (obrázek 1.6) [7].



Obrázek 1.4: Obrázky zachycené, v rámci experimentů na zařízení UHV-SEM od společnosti TESCAN, pomocí Everhart-Thornleyova detektoru umístěného na straně hlavní komory. a) Rozdíl signálu způsobený ostrými hranami; b) rozdíl signálu způsobený pozicí detektoru; c) rozdíl signálu způsobený náklonem plochy.



Obrázek 1.6: Schéma rozptylu fotonů před dopadem na vzorek způsobené výší tlaku v hlavní komoře. Na obrázku jsou vykresleny jednotlivé situace pro nízký tlak (vlevo) až vysoký tlak (vpravo). V dolní části obrázku je profil signálu získaný při měření za jednotlivých podmínkách.



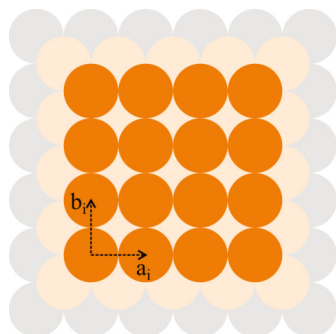
Obrázek 1.5: Tvorba signálu SE. Ve střední části je vyobrazen profil ozařovaného povrchu. Zelenou barvou jsou označeny oblasti, odkud jsou emitovány SE. Levá část obrázku naznačuje intenzitu signálu získanou z jednotlivých míst povrchu. Ta je pro názornost zobrazena dvěma způsoby: výškou boxu a odstínem šedi v jeho nejvyšším bodě. Pravá část obrázku graficky zdůvodňuje rozdíly v signálu. Pozn.: A – rozdíl signálu způsobený ostrými hranami; B – rozdíl signálu způsobený pozicí detektoru; C – rozdíl signálu způsobený náklonem plochy.

1.2. Millerovy indexy, Woodsova notace

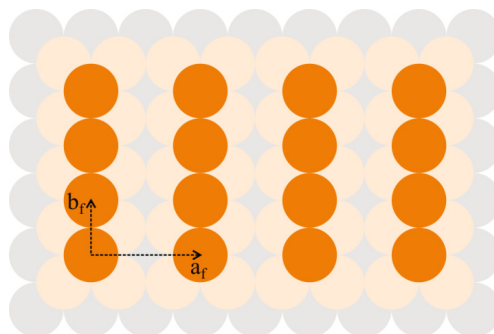
Každá krystalická látka je složena z velkého množství atomů, které jsou uspořádány do různých prostorových mřížek. Pokud se jedná o polykrystalickou látku, je vysoce pravděpodobné, že jednotlivá zrna budou vůči sobě mít různé natočení. Abychom mohli plně popsat strukturu krystalických látek, zavedl William Miller Millerovy indexy směrů a rovin krystalových mřížek. Pro tuto práci jsou důležité Millerovy indexy rovin. Ty se umísťují do kulatých závorek, pokud značí určitou rovinu v krystalu, popřípadě do závorek složených, pokud značí všechny roviny s ní ekvivalentní.

Millerovy indexy rovin se určují následovně: nejdříve najdeme průsečíky roviny s osami x , y , $z \rightarrow m$, n , p a z nich vypočítáme čísla h , k , l , která jsou nejmenším možným násobkem převrácené hodnoty čísel m , n , p . Výsledek se umístí do kulatých závorek – (hkl) . Ukázka některých případů je na obrázku 1.7a-d. Platina využita v rámci experimentů krystalizuje do struktury plošně centrované krystalové mřížky, viz obrázek 1.7e.

V sekci textu nazvané *Oscilace reakcí* je zmíněna rekonstrukce povrchu. Ta se typicky popisuje Woodsovou notací. Představme si strukturu, jako na obrázku 1.8a. Tuto strukturu můžeme popsat dvěma vektory a_i a b_i , ve Woodsově notaci jako 1×1 . Pokud je při rekonstrukci povrchu struktura změněna na typ 2×1 , znamená to, že vektor b zůstává zachován ($b_f = b_i$), kdežto vektor a je dvakrát prodloužen ($a_f = 2a_i$). Nová struktura je zobrazena na obrázku 1.8b.

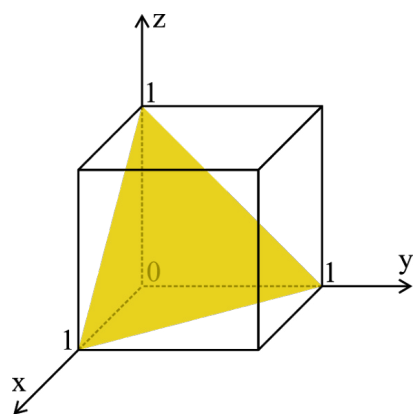


(a) Před rekonstrukcí – 1×1 .

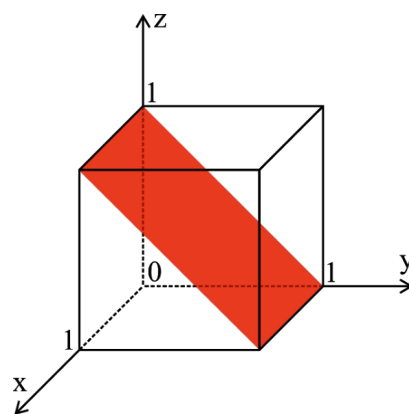


(b) Po rekonstrukci – 1×2 .

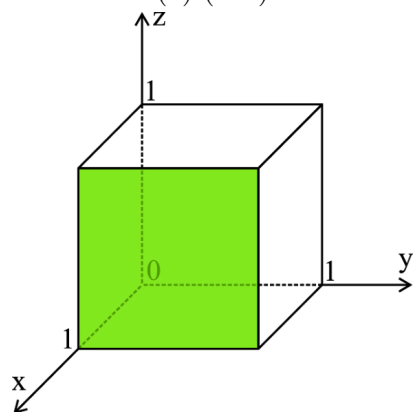
Obrázek 1.8: Ukázka Woodsovy notace na příkladu rozmístění atomů na povrchu před a po rekonstrukci.



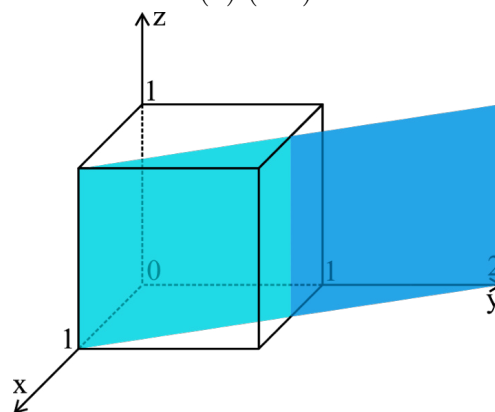
(a) (111)



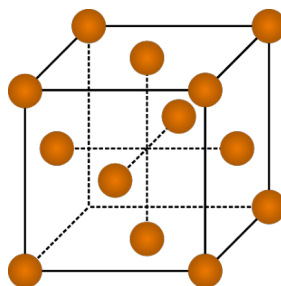
(b) (011)



(c) (100)



(d) (210)



(e) Plošně centrovaná krystalová mřížka.

Obrázek 1.7: Ukázka různých Millerových indexů rovin a krystalové mřížky platiny.

1.3. Grafen

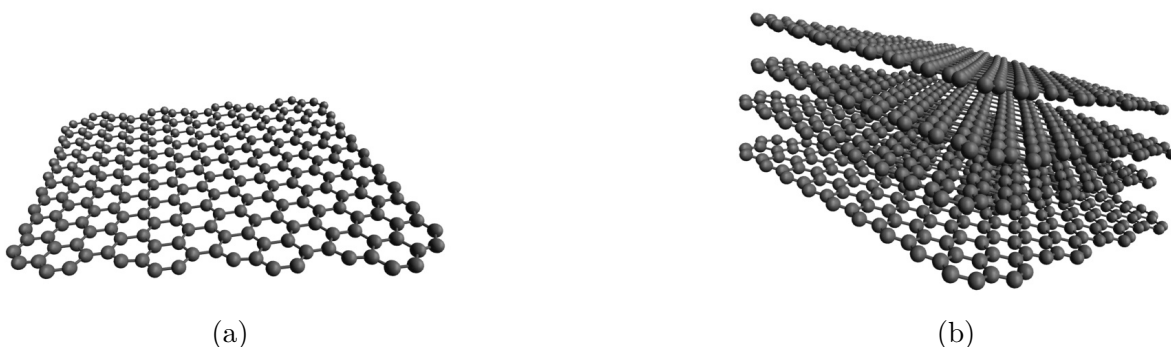
Grafen je poměrně nový, ale velice atraktivní materiál. Zájem vědecké společnosti přitahují zejména jeho jedinečné vlastnosti. Je skvělým vodičem s pohyblivostí elektronů až $2,1 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$. Dále je znám pro svou nízkou absorpci viditelného záření, jež dosahuje pouhých 2,3 % pro jednu jeho vrstvu, a také pro svou vysokou elasticitu a pevnost [8].

1.3.1. Objev

Grafen byl řádně izolován a charakterizován až roku 2004 André Geimem a Konstantinem Novoselovem [9]. Těm byla po šesti letech za objev a jedinečný způsob jeho přípravy udělena Nobelova cena za fyziku. Grafen je specifickou formou uhlíku, ve které se každý atom váže na další tři pomocí sp^2 vazby. Zbývající elektron je nevazebný a může se volně pohybovat. Struktura je tedy následující: tři elektrony vytvářejí pevnou kovalentní vazbu, která zapříčiňuje vznik dvojrozměrné hexagonální (plástvové) struktury (obrázek 1.9a), kdežto nevazebný elektron vytváří vodivostní pásmo, které se rozprostírá nad celou strukturou grafenu [8].

André Geim a Konstantin Novoselov syntetizovali grafen pomocí takzvané mechanické exfoliační metody z klasického grafitu [9]. Grafit je přírodní modifikací uhlíku. Je tvořen obrovským počtem grafenových vrstev umístěných na sobě, jako je tomu na obrázku 1.9b. Tyto vrstvy při sobě drží pomocí slabých Van der Waalsových sil. Právě toho se využívá například při psaní tužkou, kdy se mechanickou prací jednotlivé vrstvy oddělují. Tohoto využili i zmínění držitelé Nobelovy ceny. Při přilepení lepící pásky k uhlíku dojde k oddělení některých vrstev od ostatních. Opakováním postupu s lepící páskou byl vytvořen jednovrstvý grafen. Samotnou exfoliací je možno získat vysoce kvalitní grafen, problémem je ovšem vysoká pracovní a časová náročnost, dále z toho plynoucí omezení na laboratorní použití a nemožnosti rozšíření pro průmyslovou výrobu.

Dnes je objeveno mnoho dalších způsobů výroby grafenu, z nichž si každý nese své klady i zápory. Pro moji práci je důležitá chemická depozice par na substrát (angl.: *Chemical Vapor Deposition* – CVD). Tato metoda je poměrně nová, ovšem velice používaná, neboť umožňuje dobrou kontrolovatelnost růstu grafenu v laboratorních podmínkách – do dnešní doby již byly vytvořeny kvalitní jednokrystalové monovrstvy velikostí jednotek až desítek mm^2 [10, 11, 12].



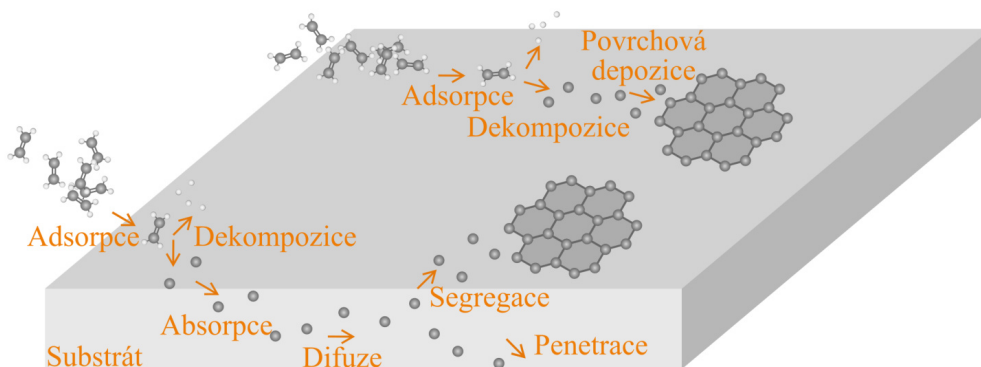
Obrázek 1.9: a) Jedna monovrstva grafenu; b) 4 vrstvy grafenu naznačující strukturu grafitu.

1.3.2. CVD

Principem této metodiky je termální dekompozice prekurzoru (v případě této práce ethenu C_2H_4), která je vysoce závislá na použitém substrátu. Ten jednak přímo ovlivňuje mechaniku růstu a jednak katalyticky podporuje danou reakci, čímž umožňuje snížit energetickou bariéru, jež je potřeba překonat, aby daná reakce mohla proběhnout. Typickými substráty jsou přechodné kovy. Jedněmi z nejvíce využívaných jsou například měď, nikl, paladium či platina [13].

Proces růstu pomocí CVD je následující. Molekula uhlovodíku je adsorbována na povrch substrátu a následně proběhne katalytické štěpení do jejích složek. Pokud je substrát tvořen materiálem s vysokou rozpustností uhlíku – příkladem může být palladium, které při teplotě $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ dosahuje rozpustnosti uhlíku $5,98\%$ [14] – bude docházet k rozpouštění uhlíku do materiálu. Absorbovaný uhlík může pomocí difuze putovat celým objemem materiálu [13]. Postupně bude materiál syčen uhlíkem a po dosažení takzvané nukleační hladiny nasycení se na povrchu vytvoří nukleační zárodky. Na ty se pojdí další atomy a grafenová vrstva se rozrůstá [15]. Tento proces nazýváme segregací růst, viz obrázek 1.10. S rozrůstající se vrstvou dojde k pokrytí adsorpčních míst na povrchu, tedy k omezení katalytické schopnosti kovu [16] a snížení intenzity nově rozpouštěného uhlíku. Typicky tak dochází ke zpomalování růstu se zvyšujícím se pokrytím. Pokud se jedná o materiál s vysokou rozpustností uhlíku, růst můžeme urychlovat snížením teploty, tedy přesycením rozpouštěného uhlíku v materiálu, který se následně vylučuje na povrchu. Proces pokračuje až do chvíle, kdy je všechen přebytečný uhlík vyloučen a nastane ekvilibrium [15]. S každým dalším snížením teploty bude difuze uhlíku z materiálu k povrchu obnovena. V takovémto rozložení jsme schopni ovládat růst za pomoci změny teploty.

U mědi je proces růstu odlišný. Měď má při teplotě $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ rozpustnost pouhých $0,04\%$ [14]. Nejprve dojde k adsorpci uhlovodíku na povrch a následně k dekompozici. Uhlík ovšem není absorbován materiálem. Namísto absorpce ihned vytváří nukleační zárodky, na které se pojdí další atomy a roste grafen [15]. V případě, že je celý povrch pokryt, reakce ihned ustává [16]. Ani při snížení teploty ji nelze opětovně spustit. Vše zmíněné je způsobeno nízkou rozpustností a difúzní rychlostí uhlíku v mědi. Způsob růstu proto nazýváme samo se limitující povrchová depozice [13] (obrázek 1.10). Zajímavostí je, že i této malé rozpustnosti uhlíku v mědi bylo využito. Velké i kvalitní vrstvy byly vytvořeny za použití tenké měděné fólie, skrz kterou rozpouštěný uhlík difundoval z vnější strany na uzavřenou stranu vnitřní. Na té segregoval a z důvodu malé nukleační hustoty vytvářel velká zrna [11]. Tento typ růstu je nazýván penetrační růst.



Obrázek 1.10: Ukázka růstu jednovrstvého grafenu pomocí povrchové depozice, segregace a penetrace.

Výše uvedené příklady materiálů výtečně vystihují jednotlivé větve možných způsobů růstu pomocí metody CVD, nyní však zmíním ještě jeden materiál. Tím je platina, která má rozpustnost uhlíku 1,79 % na teplotě 1000 °C [14]. Platina se se svou rozpustností nachází přibližně napůl cesty mezi mědí a paladiem. Grafen na ní může růst s pomocí povrchové depozice, segregace i penetrace [13].

V rámci této práce byly provedeny pokusy o růst na mědi i platině, ovšem pouze platina byla dále využita pro zkoumání heterogenní katalytické reakce CO a O₂. Z tohoto důvodu je dále uveden popis vlastností platiny a možností, jak na ní kontrolovat růst vrstev.

1.3.3. Platina jako substrát

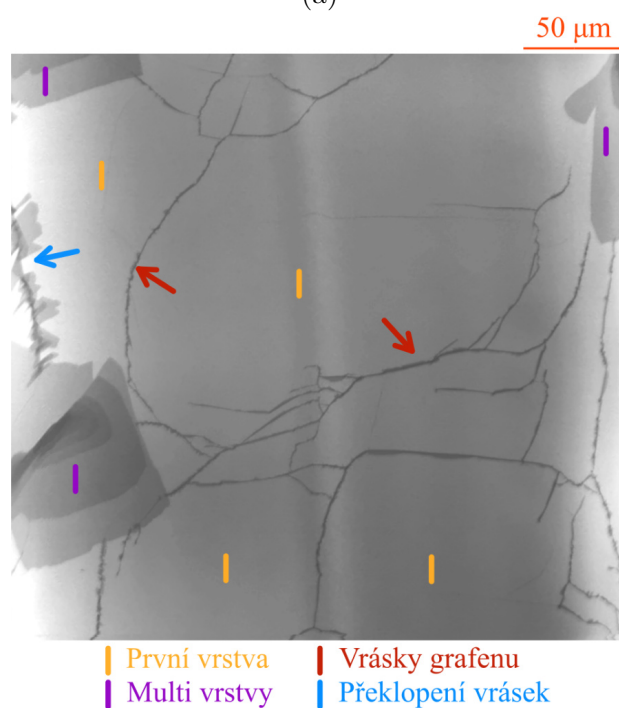
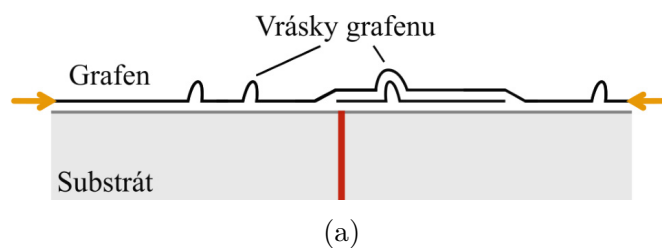
Platina samotná má mnoho výhod. Její vysoká teplota tání (1768 °C) ji činí odolnou vůči zničení. Oproti tomu měď má teplotu tání 1083 °C, což může způsobit problémy při růstu grafenu na vyšších teplotách. Další výhodou je znovu použitelnost platiny při elektrochemickém transferu grafenu. Tato výhoda je ovšem poněkud limitována samotnou vysokou cenou platiny. Poslední výhodou platiny je, v porovnání s mědí, vyšší snížení energetické bariéry dekompozice uhlovodíků. Jinými slovy, platina je lepší katalyzátor [17].

U platiny je velkým problémem vysoká rozpustnost uhlíku v substrátu. Při poklesu na pokojovou teplotu může docházet k růstu silných multivrstev. Pokud máme narostlý jednovrstvý grafen, další segregace může být omezena takzvaným zhašením neboli rychlým ochlazením celého vzorku. Při rychlém poklesu teploty sice dojde k přesycení platiny uhlíkem z důvodu snížení rozpustnosti, ale z důvodů rychlého snížení difúzní rychlosti uhlík ‚zamrzne‘ v objemu platiny a nestihne se přesunout k povrchu. K dosažení tohoto zamrznutí je potřeba snížit teplotu alespoň rychlostí 1600 °C/s [17].

Dalším způsobem zabránění segregace může být napuštění vodíku do komory. V atmosféře bohaté na vodík dochází k omezení segregace uhlíku, teoreticky tedy i k zabránění formace multivrstev [17]. Důvodem jsou silné redukční vlastnosti vodíku při vyšších teplotách substrátu. Vodík vzorky čistí od nejrůznějších nečistot, v tomto případě uhlíku [11]. Růst grafenu poté může proběhnout za konstantní teploty s konstantními podmínkami. Po pokrytí povrchu vrstvou grafenu je možné růst i druhou vrstvu. Pokud máme povrch pokryt grafenem a tlak uhlovodíku je dostatečně vysoký, pomocí povrchové depozice se vytvoří zárodky druhé grafenové vrstvy na vrstvě první.

Na závěr textu bych chtěl zmínit několik informací, týkající se kvality grafenu z fyzikálního hlediska. Tu snižuje například vráskování grafenu, ke kterému dochází při ochlazování platiny (obrázek 1.11). Grafen má koeficient roztažnosti poměrně nízký, kdežto platina několikrát vyšší. Rozdíl při ochlazení způsobuje vznik pnutí ve vrstvě grafenu, které se uvolňuje právě tvorbou vrásek [17]. Vrásky se typicky překlopí na jednu stranu, přilnou k první vrstvě a vytvoří multivrstvý grafen. Kvalitu omezuje také počet krystalů, z nichž je vrstva grafenu utvořena. Ve spojích různých krystalů vznikají mnohé defekty ovlivňující výsledné vlastnosti grafenu [13]. V této práci ovšem nebylo účelem vytvořit ideální krystal jednovrstvého grafenu, ale naučit se ovládat růst a tvorbu libovolné pokrývky substrátu grafenem, které by šly využít pro další měření.

Pokud tedy vše shrneme, zjistíme, že růst grafenu je ovlivněn mnoha faktory – aktuálním tlakem v komoře, parciálními tlaky prekursoru a vodíku (popřípadě dalších plynů), teplotou růstu, typem substrátu a nakonec jeho ošetřením [13].



Obrázek 1.11: a) Tvorba vrásek způsobená rozdílnými koeficienty roztažnosti platiny a grafenu. Červená čára značí střed materiálu a šipky vznikající napětí ve vrstvě, které se uvolňuje tvorbou vrásek; b) reálná ukázka materiálu s velkým počtem vrásek. Lze pozorovat i zmíněné překlápění vrásek, přinutí k první vrstvě a vytvoření vícevrstvého grafenu. Zachyceno v rámci experimentů na zařízení UHV-SEM od společnosti TESCAN.

1.4. Oscilační heterogenní katalýza

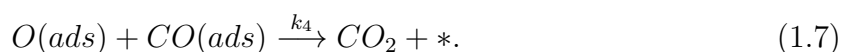
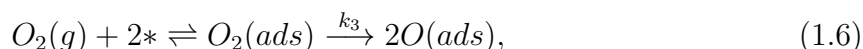
Při představě reakční komory, do které budou neustále dodávány nové reaktanty, by se dalo očekávat, že rychlost probíhající reakce bude konstantní. Existují ovšem jisté výjimky, kdy rychlost konstantní není, neklesá ani neroste, ale periodicky či aperiodicky osciluje. Toto je vysoce neočekávaný výsledek, jehož existenci poprvé prokázala Bělousova-Žabotinského reakce v dobře promíchaném homogenním roztoku. Podobný fenomén mohou vykazovat i některé heterogenní katalytické reakce na površích pevných kovů [18]. Oscilační heterogenní katalýza je druh reakce, kdy se katalyzátor a reaktanty nachází v jiné fázi. Takováto reakce je daleko od termodynamické rovnováhy, díky čemuž může vykazovat zajímavý průběh závislý na vnějších podmínkách [1]. Tyto procesy byly intenzivně zkoumány v 90. letech minulého století. Roku 2007 obdržel Gerhard Ertl za jejich studium Nobelovu cenu. Touto reakcí je například oxidace CO na povrchu platiny, na níž se zaměřuje tato bakalářská práce.

1.4.1. Úvod

Jak již bylo řečeno, oxidace CO probíhá na povrchu platiny. Oba komponenty – oxid uhelnatý (CO) a kyslík (O₂) – na něj dosedají a následně reagují za vzniku molekul oxidu uhličitého (CO₂). Reakce se nejjednodušším způsobem dá shrnout následovně:



Reálná situace je mnohem složitější. Dle článku [18] již při dopadu molekul na povrch kovu začíná důležitý boj reaktantů. CO i O₂ soutěží o volné adsorpční místo na povrchu, které by jim umožnilo se zde ukotvit. Každá molekula se přitom chová poměrně rozdílným způsobem. Stabilní molekulární kyslík – O₂ – je na povrchu štěpen na své atomární komponenty – O. Z tohoto důvodu potřebuje poměrně velký prostor, který zahrnuje dva volné sousedící atomy platiny. Celý proces nazýváme štěpná chemisorpce, neboť dochází k rozkladu původní molekuly a vzniku vazby s povrchem mezi jejími komponenty. Kyslík vytváří poměrně řídkou vrstvu adsorbentu, která nebrání případné adsorpci molekul CO a průběhu reakce. Na druhé straně, molekuly CO potřebují pouze jeden volný atom platiny na povrchu, aby mohlo dojít k jejich adsorpci. Vytváří husté vrstvy adsorbentu, které zabraňují adsorpci kyslíku. Platina se svojí sníženou katalytickou schopností je takzvaně otrávena oxidem uhelnatým. I při zamezení přísunu CO plynu dochází za pokojové teploty pouze k jeho slabé desorpci. Otrava se dá efektivně zvrátit pouze zahřátím na vyšší teplotu, kdy dojde k termální desorpci [1]. Výše zmíněné shrnují následující rovnice:



Hvězdička * vyskytující se v těchto rovnicích značí volné adsorpční místo, čísla k_i jsou rychlostní konstanty jednotlivých procesů. Dle [1] lze celková rychlost reakce rozepsat jako:

$$R = \frac{d[CO_2]}{dt} = k \cdot u_{O_{ads}} \cdot u_{CO_{ads}}, \quad (1.8)$$

kde k je rychlostní konstanta povrchové rekombinace CO a O, dále $u_{O_{ads}}$ a $u_{CO_{ads}}$ značí pokrytí povrchu jednotlivými molekulami (koncentracemi), které jsou na oplátku získány zkonkretizovaným případem obecné reakčně-difuzní rovnice:

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} = F_i(\lambda, \mathbf{u}) + D_i \frac{\partial^2 u_i}{\partial x^2}. \quad (1.9)$$

Veličina \mathbf{u} odpovídá vektoru koncentrací jednotlivých komponentů, λ pak různým parametřům, jako je teplota, tlak či koeficient ulpění molekuly k povrchu, jež dále budou označovány s_{O_2} pro kyslík a s_{CO} pro oxid uhelnatý. V této rovnici můžeme zanedbat druhý člen, pokud budeme předpokládat prostorovou homogenitu, a zjednodušit si tak celkový problém.

Katalytická oxidace CO na povrchu platiny se může podstatně lišit podle podmínek, jako jsou například parciální tlaky reaktantů v komoře. Pokud do komory napouštíme malé množství CO, všechny molekuly tohoto plynu, ihned po adsorpci na substrát, reagují s kyslíkem, který silně pokrývá celý povrch. Takováto reakce je tedy čistě závislá na tlaku CO a je limitována difuzní rychlostí tohoto plynu komorou ke vzorku. Jinými slovy reakce není žádným způsobem závislá na struktuře povrchu, neboť koeficient ulpění s_{CO} je téměř neměnný. Pokud budeme lineárně zvyšovat tlak CO, lineárně také bude růst rychlost reakce R , a tak i tvorba CO_2 [19].

Pokud se tlak plynu zvedne na dostatečnou hladinu, přestane zmíněná závislost platit a rychlost tvorby CO_2 dosáhne svého maxima. To je způsobeno tím, že výrazné množství adsorbovaného kyslíku je již spotřebováváno v rámci reakce a musí na povrch znovu adsorbovat. Rychlost reakce se tak stává limitovaná adsorpční rychlostí kyslíku. Koeficient s_{O_2} se na rozdíl od s_{CO} výrazně mění v závislosti na struktuře povrchu. Dle struktury povrchu se může reakce za stejných externích podmínek nacházet například ve dvou rozdílných stavech (obrázek 1.12), kdy opakovaným přechodem mezi nimi vznikají oscilace [19].

1.4.2. Oscilační mód reakce

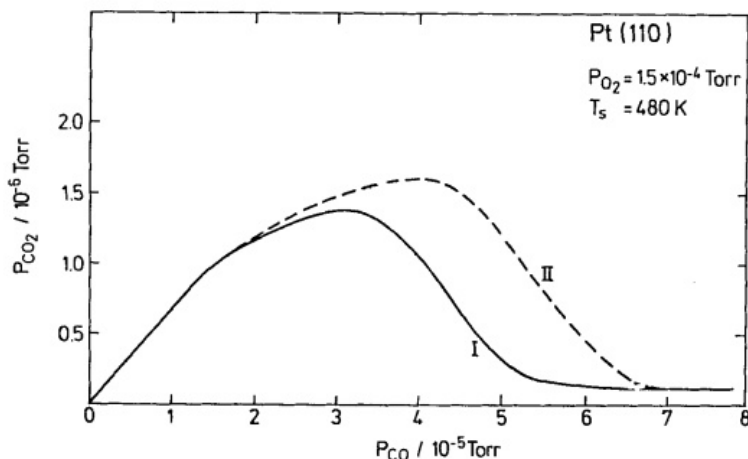
Oscilace byly pozorovány na různých typech zrn a obecně platí, že situace pro každé zrno je zcela jedinečná. Při zaměření se na krystaly s nízkým indexem krystalových roviny – platina (111), (110), (100) – a jeden krystal s vysokým indexem – platina (210) – zjistíme, že pouze na posledních třech krystalech z tohoto seznamu dochází ke vzniku oscilací. U platiny (210) byla navíc pozorována zdlouhavá prodleva mezi nastolením vhodných parametrů a praktickým vyvoláním oscilací [19].

Rekonstrukce povrchu

Důvodem výše zmíněného je opět struktura povrchu různých zrn. Pro případ platiny (111) je povrch vysoce zahuštěn atomy, které jsou na sebe natěsnány, jak jen je to možné. Povrch takového krystalu je velice stabilní a při pokusech o spuštění oscilačních reakcí bylo pozorováno pouze samostatné pokrytí povrchu adsorbentem CO nebo O, které se měnilo s teplotou [19]. Nebyla pozorována bistabilita systému. Experimenty potvrdily

teoretické úvahy o otravě platiny při nízké teplotě a změně na vysoce reaktivní systém pro vyšší teplotu, která se dá vysvětlit zvýšenou desorpací a oxidací CO, umožňující vyšší pokrytí O.

Pro platinu (110) a (100) je situace výrazně odlišná. Čistý povrch neobsahující žádný adsorbent je otevřenější a v podobě 1×1 , která je totožná strukturou zbytku krystalu, poměrně nestabilní. Dochází tedy k rekonstrukci povrchu. Povrch platiny (110) se mění na typ 1×2 – ‚chybějící řádek‘ – a povrch platiny (100) se mění na typ kvazihexagonální – ‚hex‘ [19]. Tyto nové povrchové struktury jsou nejlépe vysvětleny vizuálně pomocí obrázku 1.13.



Obrázek 1.12: Příklad systému, kdy stejné externí parametry vyústily v různý konečný stav systému – v tomto případě v různou rychlost reakce R . K bistabilitě dochází z důvodu rozdílného koeficientu s_{O_2} pro fasetovaný a nefasetovaný povrch (více viz *Fasetování*). Oscilace vznikají na stejném principu. Převzato a upraveno z [19].

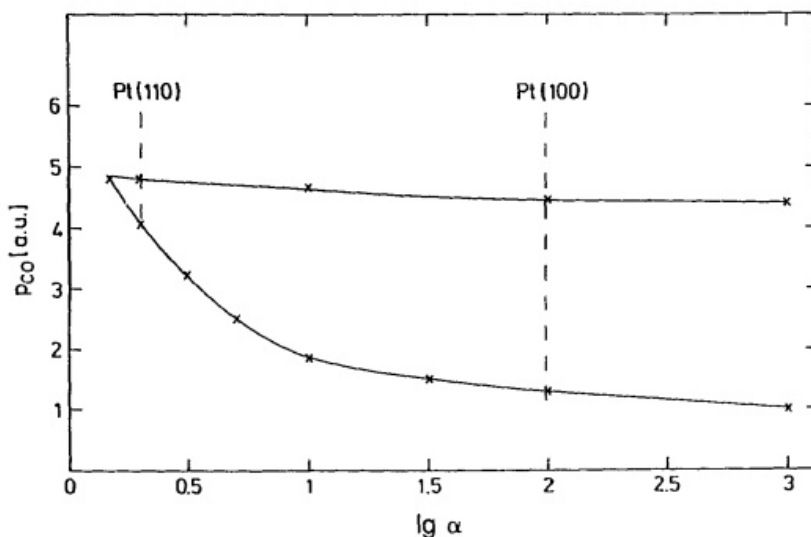
	1×1 Surface	Reconstructed Surface
(100)		
(110)		
(111)		

Obrázek 1.13: Jednotlivé rekonstrukce povrchu pro vybrané krystaly s nízkým indexem krystalových rovin. Převzato z [19].

Důvod rekonstrukce je jednoduchý – nově vzniklý povrch má nižší povrchovou energii. Rekonstrukce může být i zvrácena – například v přítomnosti CO v komoře. Příčinou je vyšší vaznost adsorbentu k původní struktuře 1×1 nežli ke struktuře rekonstruované. Můžeme říci, že ke zpětné rekonstrukci dojde pokaždé, kdy je zisk adsorpční energie vyšší nežli energie potřebná k přechodu do této struktury [1].

Již dříve bylo uvedeno, že koeficient ulpění kyslíku s_{O_2} k povrchu je vysoce závislý na jeho struktuře, což se uplatňuje při vzniku oscilací. Nyní s nově získanou znalostí o rekonstrukcích povrchu se k tomuto koeficientu vraťme. Pokud je povrch pokryt molekulami CO, tedy nachází se ve stavu 1×1 , je koeficient s_{O_2} vyšší nežli v případě rekonstruovaného povrchu, díky čemuž dojde k výraznému zvýšení rychlosti reakce R . S urychlenou tvorbou CO_2 se také zvyšuje rychlost „odbourávání“ adsorbovaných molekul CO na povrchu platiny. Pokud dojde ke snížení koncentrace $u_{CO_{ads}}$ pod kritickou hladinu, pro povrch se stane energeticky výhodnější rekonstruovaný stav. V případě tohoto stavu je ovšem koeficient ulpění kyslíku nižší. Snižuje se koncentrace $u_{O_{ads}}$, což způsobí opětovné hromadění adsorbentu CO. Postupně se zvyšuje koncentrace $u_{CO_{ads}}$ a po dosažení další kritické hladiny dojde k opětovné rekonstrukci povrchu. Dostáváme se tak do stavu, který je naprosto totožný se stavem původním. Situace se opakuje, čímž vznikají zmiňované oscilace [1]. Tyto rekonstrukce byly pozorovány v experimentech s nízkoenergií elektronovou difrakcí (angl.: *Low Energy Electron Diffraction* – LEED) [20, 21].

Proměnlivost koeficientu s_{O_2} na typu povrchu dále zapříčiňuje vysokou různorodost reakcí. Výraznou změnu tohoto koeficientu lze pozorovat u platiny (100), kde se koeficient pohybuje v rozsahu $s_{O_2}^{1 \times 1} \approx 0,3$ a $s_{O_2}^{hex} \approx 10^{-3}$. Menší změny lze pozorovat u platiny (110). V tomto případě se s_{O_2} nachází v rozmezí $s_{O_2}^{1 \times 1} \approx 0,6$ a $s_{O_2}^{1 \times 2} \approx 0,3$ [1]. Poměr mezi $s_{O_2}^{nerek.}$ (nerekonstruovaný) a $s_{O_2}^{rek.}$ (rekonstruovaný) následně zapisujeme jako koeficient α , kde $\alpha_{Pt(100)} \approx 10^2$ a $\alpha_{Pt(110)} \approx 2$. Čím větší je tento koeficient, tím větší může být rozsah externích podmínek, pro které bude reakce probíhat, tedy také různorodost reakcí [19]. Matematická simulace rozsahu tlaku CO v závislosti na koeficientu α je znázorněna na obrázku 1.14.



Obrázek 1.14: Matematická simulace rozsahu tlaku CO, pro které mohou probíhat oscilace, v závislosti na logaritmu parametru alfa. Převzato z [19].

Fasetování

Jak již bylo řečeno, v případě platiny (210) nedochází k okamžitému vybuzení oscilací. To je způsobeno tím, že tento typ krystalové roviny je relativně stabilní a nedochází k jeho rekonstrukci. Na první pohled tedy vypadá, že výše uvedený model není pro tento krystal funkční, ovšem i přes to na tomto krystalu byly pozorovány oscilace. Řešením problému je vysvětleno procesem zvaným fasetování povrchu. Fasetování znamená, že se na rovném povrchu krystalu přemístí atomy a vytvoří zvrásnění – takzvané fasety, které se liší orientací svých krystalových rovin. Pro fasetovaný povrch je typická jeho zvýšená katalytická aktivita, což se dá opět vysvětlit pomocí koeficientu s_{O_2} , jehož velikosti více zvrásněný povrch prospívá. V případě naší platiny (210) dochází ke vzniku dvou typů krystalových rovin – (310) a (110). Druhá rovina s nízkým indexem, jak již bylo zmíněno, podléhá rekonstrukci. Díky tomu může opět dojít ke vzniku oscilací. Podobné pravidlo je možné uplatnit i pro další krystalové roviny s vyššími indexy. Bylo pozorováno, že v případě ustálených reakcí, kdy byl povrch pokryt buď kyslíkem, nebo oxidem uhlíčitým za konstantní produkce CO_2 k fasetování nedošlo. Fasetování bylo dosaženo pouze v případě nastolení vhodných podmínek pro oscilace. Typicky trvá 10–30 min a vznikají při něm mikroplošky v rozsahu desítek nanometrů. Fasetování povrchu není trvalé – při pozorování oscilací byla pozorována změna odpovídající změnám v rychlosti reakce. Dále k němu nedochází při teplotách vyšších 530 K, neboť zvýšená pohyblivost atomů platiny udržuje povrch rovný [1].

1.4.3. Pozorování časoprostorových obrazců

Zaměříme-li se pro představu na platinu (110), objevíme mnoho různých formací. Typické jsou oscilující vlny, které mohou mít různou vlnovou délku a rychlost šíření. Na místech, kam vlna doposud nedošla, může docházet ke změnám kontrastu, které jsou způsobené střídajícím se pokrytím povrchu z CO na O. Pokud se vlnky potkají, vzájemně se vyruší a dochází ke vzniku různých ostrých hran v jinak rovinných či kulových vlnách. V jiných případech mohou být pozorovány různé rotující spirály. Ty vznikají při poněkud jiných externích podmínkách a jejich vznik je podmíněn určitým rozložením počáteční koncentrace adsorbentů, typicky otevřením jednoho konce klasických kulových vln, nikoliv heterogenitou povrchu. Všechny výše zmíněné struktury mohou být různě orientovány a protaženy, což závisí na bližších parametrech krystalu. Na vyšších teplotách je urychlena dekompozice a oxidace CO. Za těchto podmínek již nebyly pozorovány propagující vlny, ale spíše fázové změny celého povrchu. Dále byly pozorovány různé stojaté vlny, které se měnily s periodou v rámci sekund. Doposud není jasné, co přesně určuje rozložení těchto stojatých vln. Zajímavostí je, že hranice mezi těmito stojatými vlnami není konstantní, ale může se různě měnit a vlnit, což dává vzniku takzvaných dynamických dislokací. Ani jejich vzdálenosti nejsou konstantní a s delším průběhem této reakce dochází k jejich zahušťování a překrývání, jejímž výsledkem je vznik stojatých vln romboického tvaru. Změnami jednoho parametru po malých stupních mohou vzniknout různé nepravidelné tvary, které stále mohou nést původní podobu, nebo ji úplně ztrácí, až vznikne naprostý chaos projevující se různými způsoby napříč krystalem [22].

Na druhé straně platina (100) vykazuje typicky nepravidelné oscilace. Důvodem, jak již bylo zmíněno, je koeficient α , tedy širší pásma externích parametrů, pro které reakce probíhá [19].

1.4.4. Časoprostorová samoorganizace oscilací

Všechny oscilace napříč prostorem musí být určitým způsobem řízeny. Pokud by nedošlo k efektivní výměně informací mezi různými částmi oscilací, makroskopický systém by nebylo možné žádným způsobem organizovat. Reakce na různých částech povrchu by oscilovala s jinou fázovou rychlostí, což by v průměru vyústilo v konstantní rychlost celé reakce R . Z pozorování je známo, že k tomuto zcela jistě nedochází. V každém systému vystupuje určitý párovací mechanismus, spojující různé jeho části. Dle článku [19] uvedu jejich význam a teoretický základ pomocí následujících tří případů.

Tepelné párování

Chemické reakce jsou typicky spojovány s tvorbou, nebo spotřebou tepla. Oxidace CO na CO_2 je exotermní reakce. Vytvořené teplo tedy může propagovat skrz materiál ve formě vln a synchronizovat tímto způsobem celý systém. V experimentech za **vyšokého tlaku** byl pozorován výrazný nárůst teploty. Za UHV podmínek ovšem není tento efekt příliš relevantní, neboť teplo vytvářené reakcí spadá pod hodnotu 0,05 K.

Párování pomocí plynné fáze

Při různých experimentech byly pozorovány změny parciálního tlaku CO až o 1 %. Poněvadž za **nízkých tlaků** dochází k rychlému pohybu molekul plynu komorou, tato změna je ihned přenesena na jiná místa vzorku, což způsobuje synchronizaci. Zde přichází do hry koeficient α a s ním související šíře možného rozsahu tlaku CO. Tento způsob synchronizace řídí oscilace na **platíně (110)**. Jelikož $\alpha_{\text{Pt}(110)} \approx 2$, změna koncentrace plynu výrazně ovlivní průběh oscilace. To bylo pozorováno i při periodickém vynucování oscilací, ke kterému došlo již při změně tlaku < 1 %.

Párování pomocí povrchové difuze

Povrchová difuze je spojována s šířením chemických vln a řídí oscilace v případě **platiny (100)**. Na té nemůžeme použít předchozí mechanismus, neboť $\alpha_{\text{Pt}(100)} \approx 10^2$, což vyúsťuje v široký rozsah možných tlaků, pro které reakce probíhá. V pokusech s periodickým vynucováním oscilací byla potřeba amplituda > 5 %. Různé koncentrace jednotlivých adsorbentů na povrchu způsobují jejich difusi, která vyústí v chemickou vlnu.

1.5. Reakce pod grafenem

Je dobře známo, že vysoce kvalitní vrstva grafenu tvoří dokonalou bariéru, kterou nepronikne žádný plyn či jiná látka. Jedinou výjimku zde tvoří vodík, jehož atomární komponenty dokážou proniknout i kvalitní vrstvou v případě jejího určitého lokálního prohnutí [23]. Grafen je tak považován za inhibitor chemických reakcí na površích kovů z důvodu jeho chemické inertnosti a zakrytí adsorpčních míst. I přes to byla v nedávné době pozorována adsorpce různých plynů pod vrstvu grafenu a dokonce reakce v tomto stísněném rozhraní [2, 3].

Doposud není kvalitním způsobem popsán průnik molekul pod vrstvu grafenu ani jejich pohyb v tomto prostoru. Důvodem je to, že vzdálenost mezi platinou a grafenem je menší než 1 nm. Molekuly v tomto rozhraní zachycené tedy vykazují jedinečné dříve

nepozorované vlastnosti [2]. Není tedy jisté, zdali pronikání molekul pod grafen může být popsáno obecně, nebo se tento mechanismus liší molekula od molekuly. Výzkum v této oblasti tedy závisí převážně na empirickém pozorování těchto dějů.

Článek [24] například pojednává o interkalaci molekul oxidu uhelnatého pod vrstvu grafenu na Ni (111) s využitím dopantů, které zvedají hranice vrstvy grafenu a umožňují vtěsnání molekul. Je tedy potřeba rozlišit kvalitní vrstvu z fyzikálního a chemického hlediska. Kvalitní grafenová vrstva z fyzikálního hlediska je jeden krystal monovrstvého grafenu. Kvalitní grafenová vrstva z chemického hlediska je protkána různými chybami, jako jsou různé vakance uhlíků v mřížce, vakance na hranicích zrn, grafenové vrásky či různé dopanty grafenu. Každý z defektů otevírá hustou plástvovou strukturu grafenu a umožňuje tak interkalaci nejrozličnějších molekul.

V článku [2] proběhla interkalace CO molekul za pokojové teploty na okrajích grafenového zrna. Pokud byl grafenem pokryt celý povrch, nebyla pozorována žádná změna. Při zamezení přísunu plynu do komory došlo k postupné desorpci molekul dříve interkalovaných pod grafenem. Toto je vysoce neočekávaný jev, neboť právě molekuly CO jsou dobře známy otravou platiny za nízkých teplot. K desorpci nejspíše došlo za pomoci úzkých kanálků vytvořených vráskami grafenu. Výsledky byly podpořeny DFT kalkulacemi (angl.: Density Functional Theory Calculations). Ukázaly, že čím blíže je vrstva grafenu k substrátu, tím menší je vazebná energie mezi uzavřenou molekulou CO a platinou. Byla také pozorována oxidace CO pod povrchem grafenu. Je předpokládáno, že proces probíhá stejným způsobem – molekuly kyslíku se pomocí potrubí z vrásek grafenu dostává do různých míst pod vrstvou, tam reagují s CO za tvorby CO₂. Doposud ovšem nedošlo k pozorování známých oscilačních jevů jako na čistém povrchu platiny. Speciální chování adsorbentů pod grafenem bylo také pozorováno na platině (111) [3].

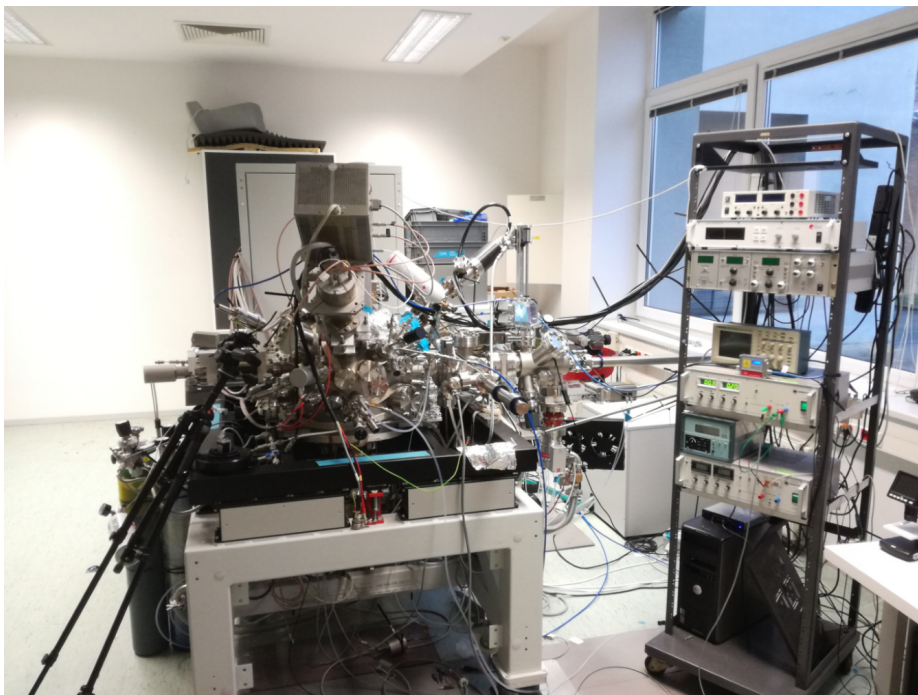
2. Experimentální část studentské práce

2.1. Aparatura, paletky a příprava vzorků

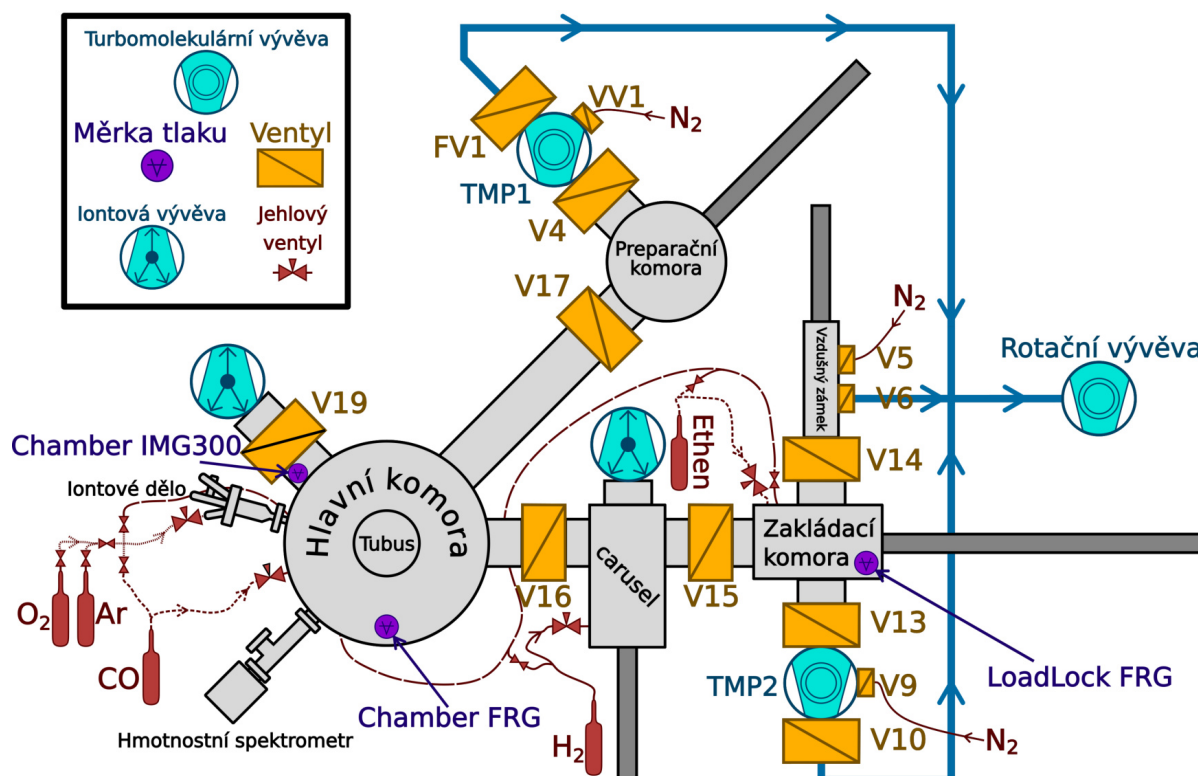
Téměř všechna měření byla provedena na elektronovém mikroskopu UHV-SEM od společnosti TESCAN (obrázek 2.2a). Na obrázku 2.2b je vyobrazené podrobné schéma mikroskopu pro zlepšení představy o rozložení jednotlivých komor. Celý systém byl čerpán několika druhy vývív označených zeleně. V průběhu měření byly využívány pouze turbomolekulární vývěvy, neboť potřebný tlak byl příliš vysoký pro běh iontových vývív. Turbomolekulární vývěvy předčerpávala rotační vývěva. Všechna měření probíhala výhradně v hlavní komoře. Tlak v ní měřily dvě měrky označené fialovou barvou dle schématu. Pro napouštění jednotlivých plynů do hlavní komory bylo sestaveno přetlakové potrubí vyznačené červeně. Celé potrubí bylo připojeno k základací komoře tak, aby mohla být provedena výměna plynů v obvodu bez zásahu do tlaku v komoře hlavní. Potrubí bylo následně rozčleněno ventily do menších obvodů sestávajících z tlakové lahve s určitým plynem a jehlového ventilu připojeného na různé části aparatury. Při provádění experimentů s heterogenní katalytickou reakcí byl zavřen ventil V16 a do komory byly napuštěny oba potřebné plyny, které byly čerpány velkou turbomolekulární vývěvou TMP1. Plyny tak proudily z hlavní komory do preparační komory a následně mimo aparaturu. Takto vznikl průtokový reaktor, který je důležitý pro zmíněné reakce, neboť neustálým napouštěním a čerpáním plynů udržuje konstantní externí podmínky. Nepoužívané vzorky byly schovávané do ventily krytého karuselu, který byl čerpán malou turbomolekulární vývěvou TMP2. K hlavní komoře bylo dále připojeno argonové iontové dělo využívané pro čištění vzorků a hmotnostní spektrometr, který se bohužel v rámci dostupného času nepodařilo zprovoznit.

Teplotu vzorků určovaly dva pyrometry, každý s jedinečným teplotním rozsahem (500 °C – 1 700 °C, 170 °C – 1 000 °C). Pyrometry nemohly měřit teplotu zároveň, neboť se nacházely mimo vakuovou komoru a vzorek pozorovaly skrze jedno malé okénko příruby. První pyrometr byl použit při růstu grafenu. Druhý pyrometr byl schopný zaznamenat nižší teploty a navíc dokázal pozorovat velmi malou plošku rozměrově srovnatelnou s milimetrovou velikostí vzorků. Byl využíván při experimentech s heterogenní katalytickou reakcí.

Vzorky zakládané do komory se typicky zahřívají topnými tělísky. Ta jsou velmi drahá (až jednotky tisíců eur), velká a vyžadují vysoký příkon (více než 50 W pro ohřev na 1000 °C). Mým prvním cílem bylo vytvořit jednoduchou paletku, kterou by bylo možné sestavit z laboratorně dostupných dílů, jež by měla nízký příkon, byla vhodná pro malé vzorky a která by při zahřívání málo svítila, tedy způsobovala nízké pozadí v pozorovaném obraze. První sestrojený typ paletky je k vidění na obrázcích 2.3a či 2.4a. Sestával ze žhaveného wolframového vlákna, které bylo motáno do hustých spirál za účelem zvýšení jeho odporu. Vodivá platina s nízkým odporem poté byla oddělena keramickou trubičkou z Al_2O_3 . Takováto paletka se dala sestavit za desítky korun, byla velmi malá a příkonem cca 30 W dokázala ohřát vzorek až na 1 768 °C, což je tabelovaná teplota tání platiny, která byla rozpoznána roztavením vzorku. Byla využita pro růst grafenu. Nevýhodou byla kontaminace platiny na vyšších teplotách, ke které docházelo redukcí keramiky.

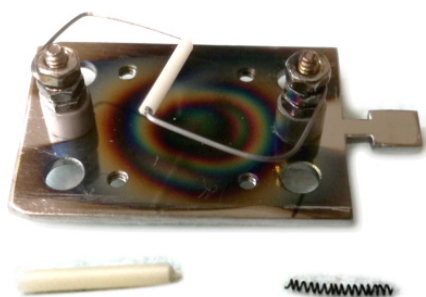


Obrázek 2.1: UHV-SEM od společnosti TESCAN na podnikatelské fakultě. Na pravé straně obrázku lze pozorovat věž, jíž byly řízeny reakce a čištění vzorků, na levé straně je k vidění převážně hlavní komora mikroskopu s připojenými přístroji.



Obrázek 2.2: Schéma mikroskopu. Vakuový prostor je značen šedou barvou, ventily jsou oranžové a vývěvy modré. K systému je připojeno přetlakové potrubí pro napouštění nejrůznějších plynů do hlavní komory (červená). Měrky tlaku včetně jejich názvů jsou označeny fialově.

V druhé části měření vznikaly obavy, že uvolněný hliník zabraňuje průběhu oscilačních reakcí. Motaný platinový drátek navíc obsahoval pouze malé množství zrn, na kterých by mohla reakce probíhat. Z tohoto důvodu byl drátek lisován na velmi tenký plíšek, který byl natažen přímo mezi kontakty. Drátek byl vylisován do tvaru písmena *U* tak, aby byl minimalizován drift při ohřívání. Konečná sestava je k vidění na obrázcích 2.3b či 2.4b. Příkonem 15 W bylo možné dosáhnout až teploty 650 °C. Vzorek šlo roztavit až příkonem 50 W.

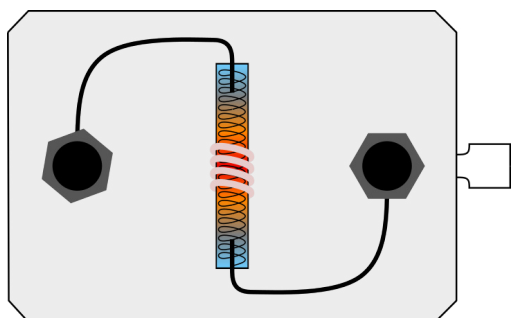


(a)

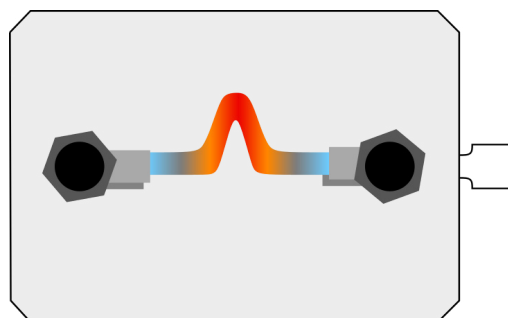


(b)

Obrázek 2.3: a) Paletka používaná pro růst grafenu. Tenké motané žhavicí vlákno je skryto pod keramikou a tlustými vlákny je spojeno s kontaktními šrouby. Ve spodní části obrázku je detail vlákna; b) paletka používaná pro pozorování heterogenní katalytické reakce sestávající z lisovaného drátku nataženého mezi dvěma kontakty. Neboť lisem nebylo možné vylisovat plíšek dostatečné délky, lze pozorovat molybdenové destičky použité pro zkrácení vzdálenosti mezi kontaktními šrouby.



(a)



(b)

Obrázek 2.4: a) Grafické znázornění paletky pro růst grafenu. Keramická trubička je zde vyobrazena barevným přechodem, který by měl přiblížit rozložení teploty – prostředek trubičky je nejteplejší (červená), kdežto kraje jsou studené (modrá); b) grafické znázornění paletky pro pozorování heterogenní katalytické reakce. V tomto případě je samotný platinový plíšek obarven dle teplotního rozložení. Okraje plíšku jsou opět nejstudenější.

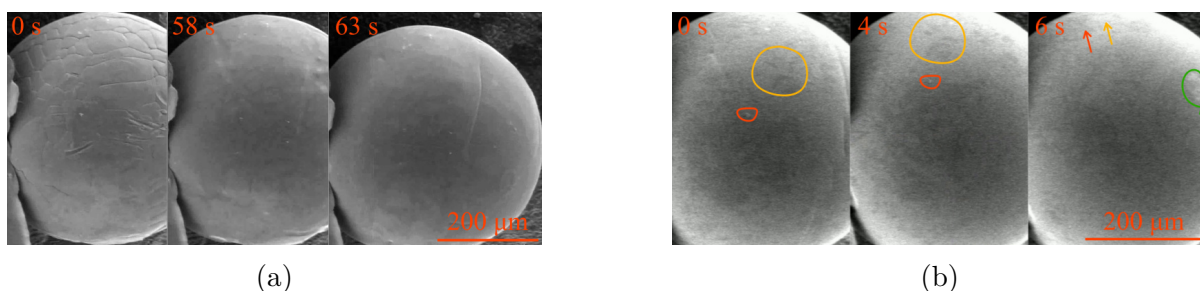
2.2. Růst grafenu

U prvních experimentů nebyla využívána platina, ale měděný plíšek. Samotná stavba paletky se ovšem nelišila od paletky na ohřev platiny popsány v předchozí sekci 2.1. Ihned v prvních fázích měření bylo naraženo na problém s čištěním mědi. První vzorky byly čištěny pouze ohřevem na vysokou teplotu takovou, aby se uhlíkové komplexy na povrchu vzorku rozpustily či rovnou sublimovaly do volného prostoru. Taková alespoň byla prvotní představa o čištění vzorků, nicméně měď se svojí nízkou teplotou tání tento způsob zbavení se uhlíku neumožňovala. Typickým výsledkem těchto pokusů bylo roztavení mědi a vytvoření malých kapiček na povrchu keramiky. Tyto kapičky byly velmi zajímavé, neboť jejich skupenství mohlo být s teplotou velmi přesně ovládáno. Na obrázku 2.5a je vynesena celá sekvence snímků, na kterých je zachycena přeměna pevné krystalické kuličky na kapičku a zpět. Kdyby se podařilo kuličky (kapičky) vyčistit, mohly na nich být vytvořeny krystaly grafenu se schopností se samostatně uspořádat a vytvářet tak kvalitní vrstvy [25]. Bohužel i přes různě provedená měření se nepodařilo kuličky vyčistit. To lze pozorovat na obrázku 2.5b. Na sekvenci snímků je roztavená kapička mědi, na jejímž povrchu lze zahlédnout plovoucí struktury kontaminace projevující se snížením kontrastu. Výrazné body byly znázorněny různými barvami.

Růst grafenu byl dále testován na platinovém drátku, který již šel vyčistit pouhým ohřevem. Vzorek byl typicky zahřát na teplotu alespoň 1500 °C, v některých případech i na teplotu vyšší, kdy jako v případě mědi byl vzorek roztaven. To se neukázalo jako špatná varianta, neboť když tavenina ztuhla, byla vytvořena mnohem větší plocha pro růst grafenu. Na růst grafenu na platině jsou zaměřeny další tři části textu. Ve všech případech byl k růstu využit stejný prekursor – ethen C_2H_4 .

2.2.1. Růst grafenu za snižování teploty

Tato sekce byla nazvána tímto způsobem, neboť na počátku všech měření byla nastavena vysoká teplota (> 1000 °C) a až poté byl do komory vpuštěn ethen (10^{-5} Pa až 10^{-4} Pa). Žádný další plyn nebyl do komory vpouštěn.



Obrázek 2.5: a) Kuličky mědi. Vlevo v krystalické podobě (lze rozpoznat lehké rýhy značící hranice zrn), uprostřed zkapalněné (zánik hranic zrn) a vpravo opět krystalické; b) tekutá kapička se šedými skvrnami na povrchu. Téměř celý povrch je pokryt kontaminační strukturou různé tloušťky. Pro přehlednost jsou barvami vyznačeny nejvýraznější struktury, které plovou po povrchu.

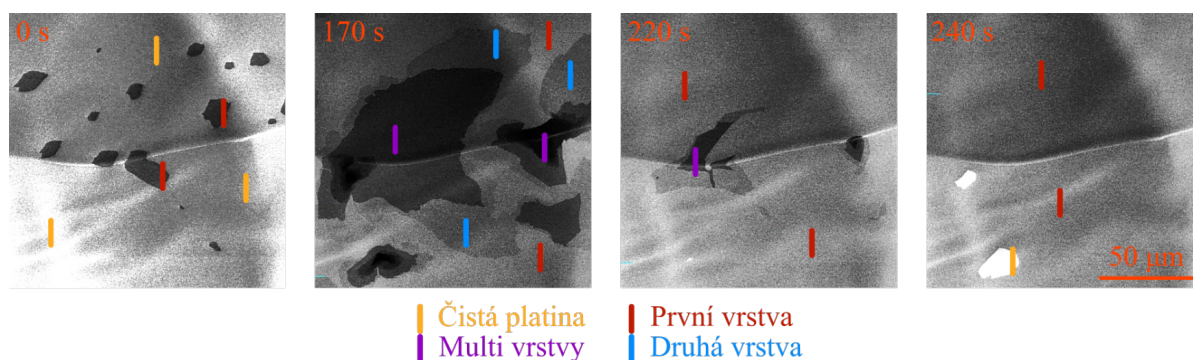
Růst monovrstvy

Při snížení teploty se vytvořil zárodek krystalu grafenu. S každým dalším snížením teploty se tyto zárodky rozšířily, neboť došlo k dalšímu snížení rozpustnosti uhlíku v platině, čímž vznikaly větší a větší krystaly grafenu. Pokud byla teplota dostatečně snížena a následně držena konstantní, růst krystalů postupně zpomaloval, až bylo dosaženo stabilního stavu a růst se zastavil. Při další snížení teploty byl růst ihned obnoven. Z tohoto lze usoudit, že při určitém tlaku v komoře dochází pouze na vyšších teplotách k aktivnímu rozpouštění uhlíku do platiny z prekursoru. Na nižších teplotách již musíme pracovat pouze s uhlíkem již rozpuštěným. Změnami teploty šlo velmi přesně ovládat růst grafenu.

Teplota se ovšem ukázala být mnohem více užitečná. Jejím zvyšováním docházelo k postupnému leptání grafenových vrstev, čehož bylo velmi hojně využíváno při nejružnějších měřeních. Užitečnost leptání spočívá právě v tom, že vzorek byl neustále skenován elektronovým svazkem a pozorován v reálném čase. Pokud při poklesu teploty došlo k vytvoření nechtěných struktur (multivrstvy, vrásky grafenu, atd.), stačilo vzorek pouze lehce ohřát, zničit tyto struktury a poté snížením teploty obnovit růst správné vrstvy. Zmíněný proces je uveden na obrázku 2.6. Tímto procesem bylo možné provést mnoho pokusů v rámci jednoho jediného měření. Pokud byly struktury zničeny za hranici opravitelnosti, stačilo vzorek zahřát na velmi vysokou teplotu (1 500 °C či více) bez přítomnosti ethenu, čímž došlo ke kompletnímu se zbavení rozpuštěného uhlíku v platině. Chlazením poté byla započata další série pokusů. Čistota vzorku při ohřevu na vysokou teplotu byla snadno ověřitelná ochlazením na pokojovou teplotu bez přítomnosti ethenu.

Zmíněný proces ovládání růstu krystalů grafenu by se mohl zdát téměř dokonalý, ale i při něm mohlo dojít například k naleptání nechtěných částí vzorku (tedy částí považovaných za správné), či přímo k rozpadu celé vrstvy. I kdyby k tomuto nedocházelo a leptání bylo dokonalé, proces nelze využít k růstu libovolných struktur. Grafen si s jakoukoli pomocí rostl převážně svým způsobem z nejjednodušších míst ve směru teplotního gradientu.

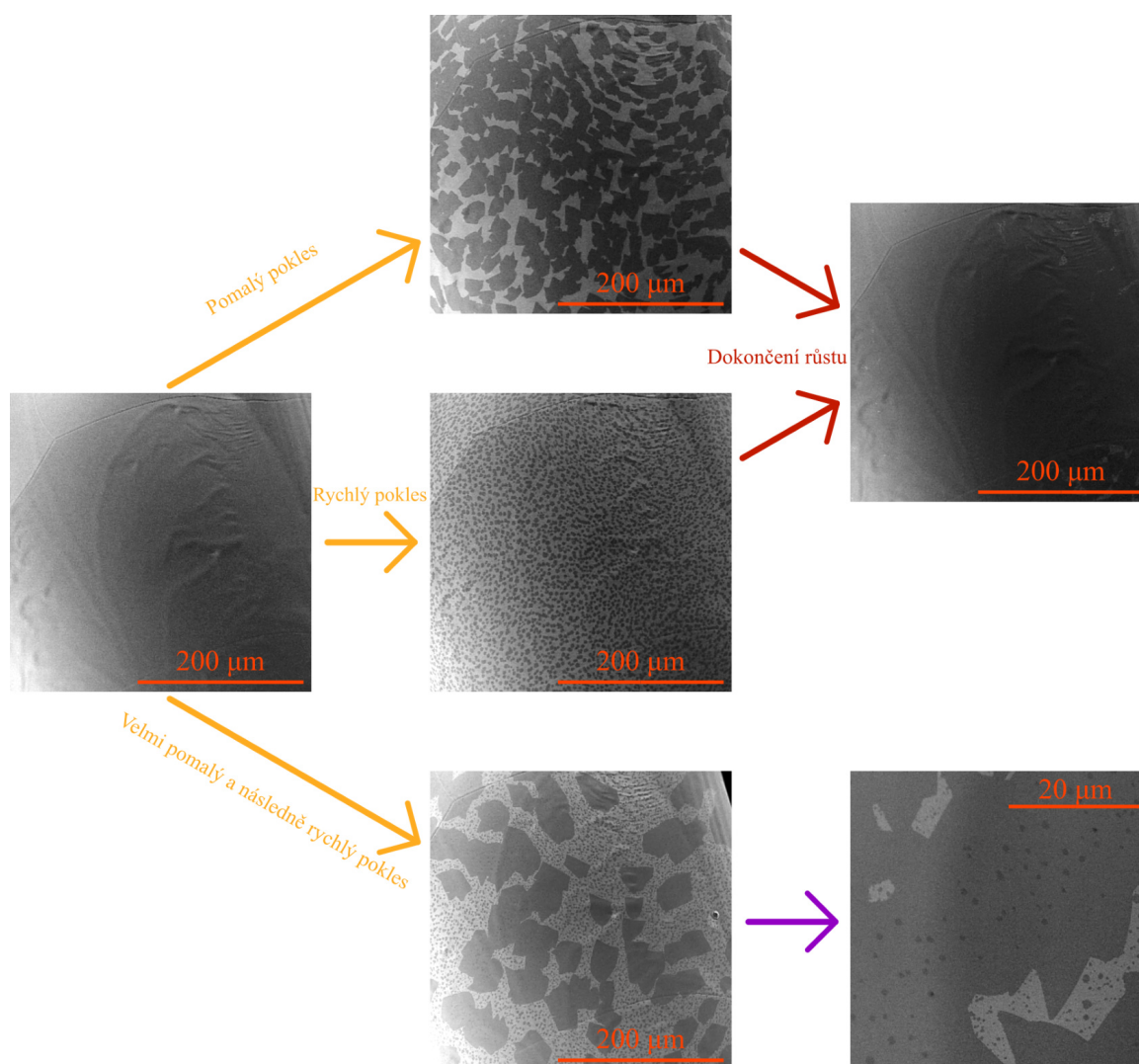
Růst grafenu také výrazným způsobem ovlivňovala rychlost poklesu teploty. Pokud byla teplota snižována velmi rychle, došlo k vytvoření velkého množství malých krystalů. S dalším teplotním poklesem se tyto krystaly spojovaly v jednovrstvý grafen. Takto vzniklá vrstva tedy obsahovala velké množství defektů v místech pojení jednotlivých krystalů. Pokud byl pokles teploty naopak velmi pomalý, nukleačních zárodků vzniklo pouze malé množství, tedy ve výsledku vznikly převážně velké krystaly. Tyto dvě cesty mohly



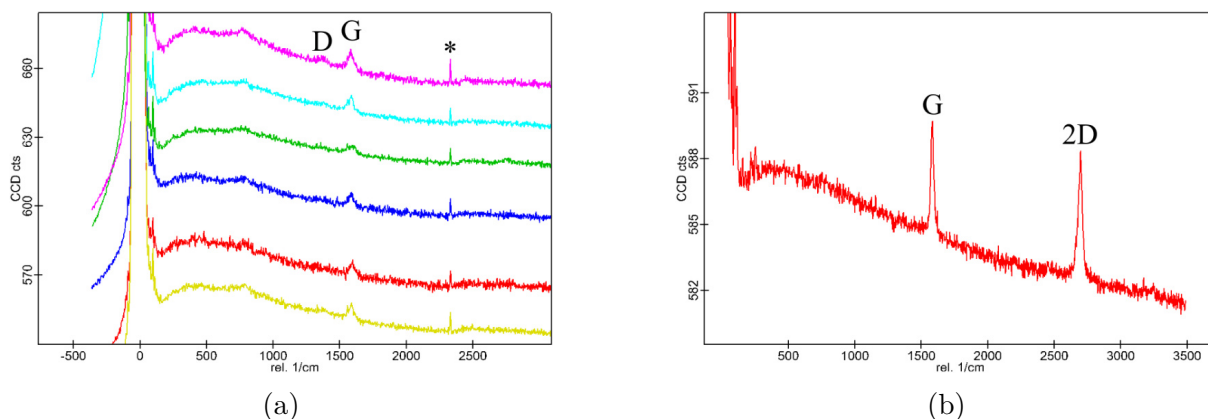
Obrázek 2.6: Měření, u kterého došlo k vytvoření mnohých multivrstev grafenu. Ty byly zvýšením teploty zničeny, což je vystiženo na posledním snímku, na němž je pouze jednovrstvý grafen.

být dokonce kombinovány. V případě, že byl teplotní pokles nejprve pomalý, vznikly velké krystaly grafenu. Když byl následně pokles zrychlen, vytvořilo se velké množství malých krystalů jednak pod vrstvou první a jednak mimo ni. Všechny výsledky a stejně tak i dokončený růst první vrstvy je uveden na obrázku 2.7.

Vysvětlení je po přihlédnutí k teorii jednoduché. Pokud byl teplotní pokles rychlý, koncentrace rozpuštěného uhlíku na mnohých místech dosáhla kritické hodnoty (byla překonána energetická bariéra) a uhlík segregoval na povrch. Naopak pokud byl pokles pomalý, zárodky se vytvářely postupně. Další rozpuštěný uhlík difundoval platinou a pojil se na již vytvořené zárodky. To způsobilo snížení koncentrace uhlíku v platině. Toto snížení koncentrace rozpuštěného uhlíku bylo mnohem rychlejší, než samotný pokles maximální rozpustnosti uhlíku vlivem pomalého poklesu teploty. Ve výsledku se tedy další zárodky nevytvářely. Přinejmenším ne do té doby, dokud nebyla teplota snížena rychleji, což výrazně posunulo maximální rozpustnost uhlíku v platině a zapříčinilo vznik dalších krys-



Obrázek 2.7: Na levém snímku se nachází platina s čistým povrchem. Různými teplotními poklesy (žluté šipky) byly vytvořeny odlišné struktury grafenu. Pokud byla teplota snižována dále (červené šipky), došlo k vytvoření jednovrstvého grafenu. Pokud byla teplota snižována pomalu a poté rychle, došlo k vytvoření menších krystalů pod první vrstvou (detail = fialová šipka); ($p_{C_2H_4} = 8,7 \times 10^{-5}$ Pa; $I = 1,7 \text{ A} - 0,7 \text{ A}$).



Obrázek 2.8: a) Série slabých Ramanovských spekter sejmutých z oblasti jednovrstvého grafenu. Z důvodu speciální, doposud nepopsané, interakce mezi platinou a grafenem lze pozorovat pouze slabý D a G pík a dokonce žádný 2D pík [26]; b) spektrum vícevrstvého grafenu. Měřeno společně s Dominikem Hrůzou a Vojtou Mikeráskem, duben 2021.

talů. Na pravé spodní straně obrázku 2.7 lze pozorovat detail vysoké koncentrace malých krystalů ve velké vzdálenosti od hranice první vrstvy. To je jev související s difúzní délkou rozpuštěného uhlíku. Pro uhlík rozpuštěný v blízkosti hranice prvního zrna je energeticky výhodné se připojit k vrstvě první. V případě, že difúzní délka je krátká, uhlík uvězněný hluboko pod první vrstvou nemá žádnou jinou možnost, než se vyloučit na tomto místě, díky čemuž vzniká dvojvrstvý grafen.

Správným postupem dle výše uvedených informací a ochlazením na pokojovou teplotu byl vytvořen jednovrstvý grafen, který pokrýval celý povrch pozorované části platiny. Největší vrstvy pokrývaly plochy velikosti $200\,000\,\mu\text{m}^2$. Narostlá vrstva grafenu byla pro ověření přenesena na přístroj Raman, kde byly prováděny pokusy o změření Ramanovského spektra, což se ukázalo být velmi obtížným úkolem. Ve většině případů byl získáván velmi nízký signál, kdy nebyly pozorovány píky žádné, popřípadě jen velmi slabé (obrázek 2.8a). Dle článku [26] je příčinou speciální interakce platiny s vrstvou grafenu související s hybridizací elektronů mezi valenčními orbitaly platiny a stavy Diracova kuželu grafenu. Tuto interakci by bylo potřeba nejdříve oslabit, aby byl získán signál silnější. Dále jsem provedl měření Ramanovského spektra vícevrstvého grafenu (obrázek 2.8b). Nyní již bylo získáno silné Ramanovské spektrum.

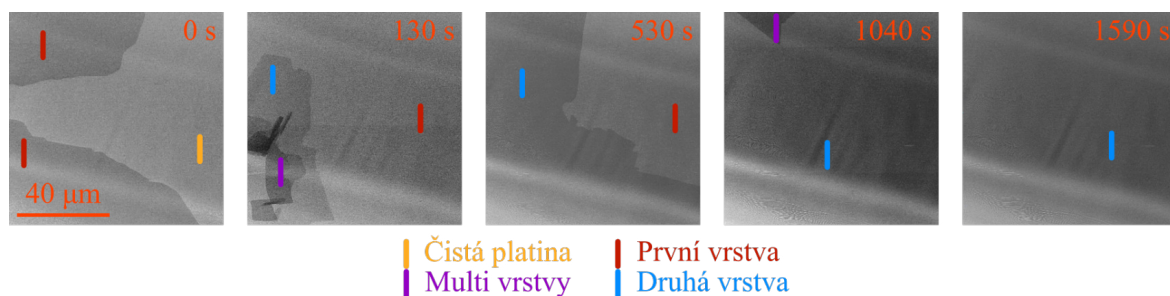
Růst vícevrstvého grafenu

Růst druhé vrstvy grafenu se ukázal být složitější nežli růst vrstvy první, neboť nešlo zabránit segregaci tří a vícevrstvého grafenu. Proces růstu byl nicméně téměř totožný – byla nastavena vysoká teplota, která byla následně snižována. Celkový tlak v komoře byl v některých případech zvýšen až na $10^{-3}\,\text{Pa}$. Díky vyššímu tlaku ethenu docházelo k rychlejšímu rozpouštění uhlíku do platiny. Když následně byla teplota snižována, zárodky první vrstvy se objevily na mnohem vyšších teplotách než v předchozích případech s nižším tlakem. Celý povrch byl díky tomu pokryt grafenem mnohem dříve a při dalším snižování teploty grafen segregoval již pod vrstvou první. Bylo téměř nemožné rozpustit správné množství uhlíku v platině tak, aby vybraný úsek po snížení na pokojovou teplotou pokrývaly právě dvě vrstvy. Experimenty jsem prováděl bez přechodu na pokojovou teplotu. Pokud by takto velké plochy dvojvrstvého grafenu bylo potřeba ochladit, musel by být využit některý z procesů zabráňujících segregaci dalšího uhlíku popsanych v sekci 1.3.3.

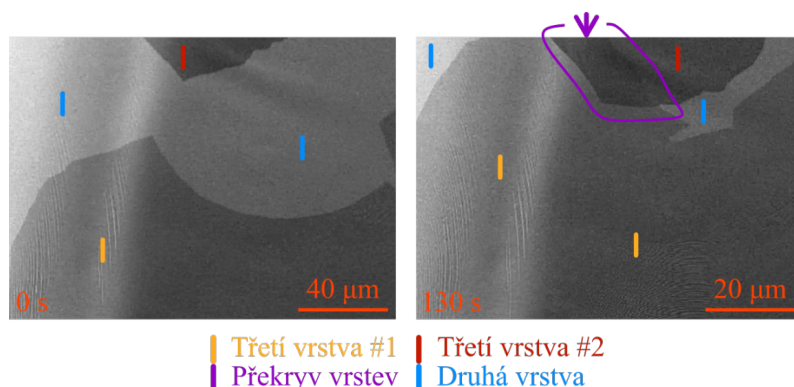
Ve výsledku byly vytvořeny oblasti dvojvrstvého grafenu o velikosti $10\,000\,\mu\text{m}^2$. Proces růstu je k zahlédnutí na sekvenci snímků na obrázku 2.9. Opět bylo využito opravy růstu krátkým zvýšením teploty, v tomto případě pro odleptání málo stabilní třetí vrstvy.

Ve všech experimentech byl doposud grafen vytvářen za pomoci segregace. Šťastnou náhodou byl pozorován i další typ růstu. Na obrázku 2.10 lze pozorovat růst páru třetích vrstev. Bylo očekáváno, že se obě vrstvy při doteku spojí a vytvoří vrstvu ucelenou, ale k tomuto nedošlo. Namísto toho se vrstvy zkřížily a nezávisle na sobě pokračovaly v růstu. Výsledek se dá interpretovat jen jedním způsobem – jedna vrstva musela růst pomocí segregace, tedy na spodní straně již narostlého dvouvrstvého grafenu, kdežto druhá rostla za pomoci povrchové depozice na dvouvrstvě grafenu. Jaká vrstva je jaká, nelze na základě kontrastu rozlišit.

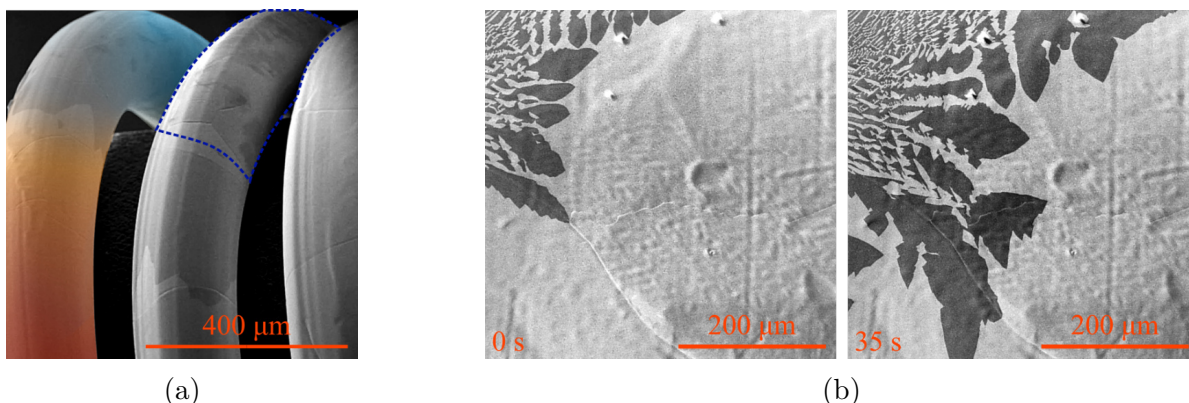
Růst popsáný výše byl až na malé odchylky typický pro naprostou většinu pokusů. Neboť nikdy nešlo vytvořit jednotlivé díly naprosto totožně, různé paletky se velmi lišily. Výsledkem mohl být například špatně umístěný vzorek, který nebyl zahříván rovnoměrným způsobem. Na takovém vzorku docházelo ke vzniku velkých teplotních gradientů. Grafen opět rostl ze studených míst do míst teplých. Vlivem teplotních nehomogenit docházelo k růstu silných multivrstev na nejstudenějších místech vzorku (obrázek 2.11a). Středy vzorku se naštěstí daly stále využít k měření. Větší odchylkou od popsáných měření však byl růst dendritické vrstvy grafenu (obrázek 2.11b). K tomuto růstu došlo jednak na vysoce zahřátém ($> 1300\text{ }^\circ\text{C}$) a jednak velmi mohutném (objemném) vzorku. Tyto vrstvy rostly v určitých preferovaných směrech, kdežto ve směrech ostatních docházelo k leptání.



Obrázek 2.9: Sekvence snímků zachycující růst první a následně druhé vrstvy. Lze pozorovat i multivrstvy, které byly odleptány krátkými zvýšeními teploty; ($T_{start} \sim 1\,015\text{ }^\circ\text{C}$).



Obrázek 2.10: Růst páru třetích vrstev. Jedna (neznámo která) zřejmě roste pomocí segregace, kdežto druhá povrchovou depozicí, neboť když se vrstvy střetly, nespojily se, ale pokračovaly v růstu nezávisle na sobě – označeno fialovou barvou; ($p_{C_2H_4} = 1,5 \times 10^{-4}\text{ Pa}$; $T_{start} \sim 980\text{ }^\circ\text{C}$; $T_{prekryv} \sim 850\text{ }^\circ\text{C}$).



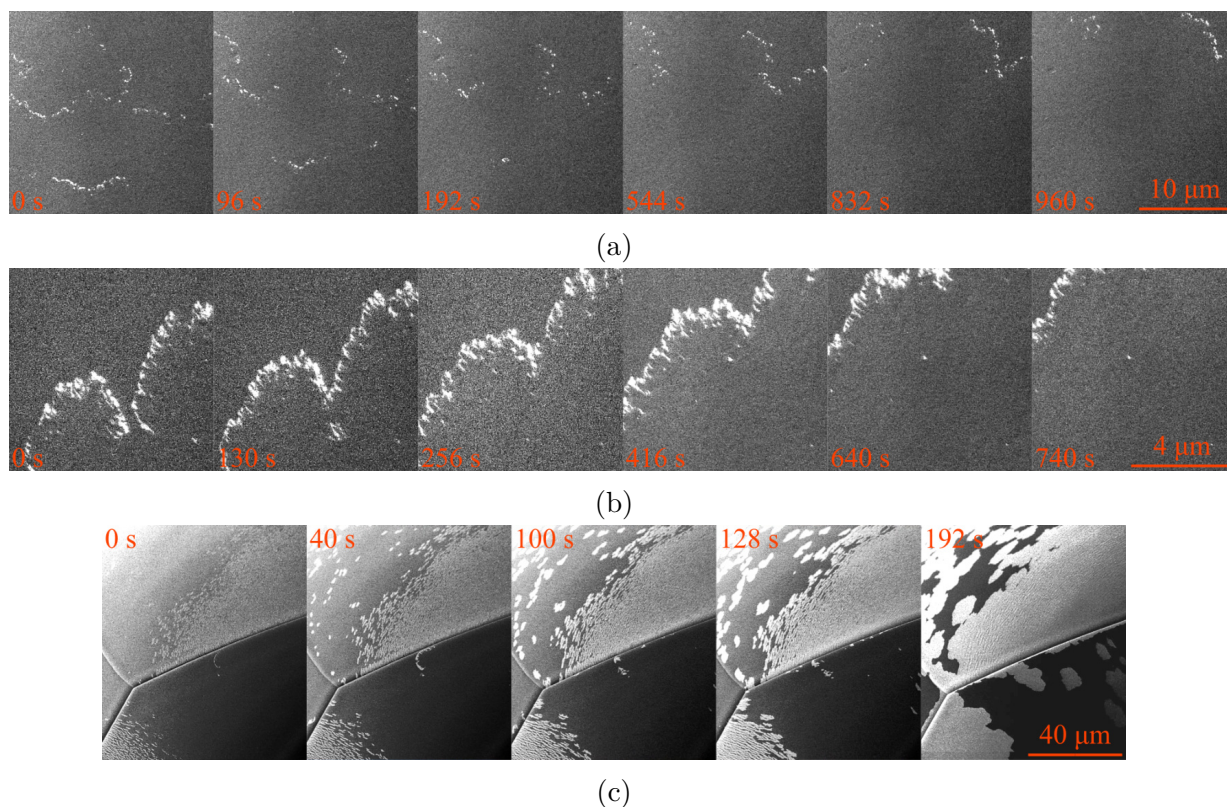
Obrázek 2.11: a) Mnohonásobné vrstvy grafenu vzniklé na vysoce teplotně nevyváženém vzorku. Levý závit drátku je vybarven dle předpokládaného rozložení teploty. U prostředního závitu je šrafovanou čarou označena oblast vzniku multivrstev; b) dendritický růst grafenu na tlustých vzorcích; ($p_{C_2H_4} = 2 \times 10^{-3}$ Pa; $T_{start} \sim 1030$ °C).

2.2.2. Růst grafenu za zvyšování teploty

V tomto případě byl předem vyčištěný vzorek ponechán na pokojové teplotě a do komory byl napuštěn ethen tak, aby se výsledný tlak pohyboval v rozmezí 10^{-5} Pa až 10^{-4} Pa. Po napuštění ethenu do komory došlo k okamžitému snížení kontrastu celého povrchu. Následně byla teplota zvyšována a při $T = 260$ °C došlo k zajímavému jevu – na platině se objevily světlé skvrny, které se postupně přesouvaly napříč povrchem (obrázek 2.12a,b). Na konstantní teplotě postupně zanikaly, ovšem s jejím zvýšením se objevily nové. S každým dalším ohřátím navíc povrch platiny postupně tmavl, světlé skvrny se tak jevily mnohem výrazněji. Až při výrazném ohřátí změnila platina charakter a nyní již výrazně tmavá vrstva byla potrhána (obrázek 2.12c), až se ztratila úplně. Při následném poklesu teploty byl pozorován klasický růst grafenu.

Článek [27] přináší částečné vysvětlení pozorovaného procesu. Ethen za velmi nízkých teplot pouze adsorbuje na povrch platiny. Za teplot pokojových a vyšších již může docházet k jeho štěpení. Disociací ethenu vznikají jednotky až desítky možných adsorpčních produktů, jejichž vznik je závislý na zrnech platiny, defektech povrchu, katalytické aktivitě kovu a dalších. Produkty mohou dále reagovat s plyny zbytkové atmosféry – může docházet k oxidaci či hydrogenaci –, či mohou samy přímo desorbovat z povrchu. Dochází tedy k adsorpci ethenu, různým reakcím a následné desorpci, díky níž můžeme pozorovat světlé skvrny. Pohyb světlých skvrn po povrchu není zřejmý. Se zvyšující se teplotou vznikaly uhlíkové komplexy projevující se tmavším kontrastem, které při dostatečném ohřátí byly rozpuštěny v platině.

Vytvářené vlny pohybující se vrstvou adsorbentů jsou dozajista zajímavým výsledkem. Pro tento jev bylo dále nalezeno možné využití: neboť byla zvyšována teplota a v určité chvíli byl celý povrch pokryt různými adsorbenty obsahující uhlík, tímto způsobem je možné odměřit množství uhlíku, které je potřeba v platinovém vzorku rozpustit tak, aby při růstu grafenu za snižování teploty až na pokojovou teplotu narostla právě jedna vrstva.



Obrázek 2.12: a) Pohybující se struktury po povrchu platiny. Tmavý kontrast odpovídá různým produktům disociace ethenu, které reagují a desorbují z povrchu, čímž vznikají světlé skvrny pohybující se napříč povrchem; b) detailnější pohled; c) konec měření, kdy byla teplota zvýšena na dostatečnou úroveň a došlo k potrhání celé vrstvy a následně rozpuštění uhlíku do objemu platiny.

2.2.3. Růst s vodíkem

Byly provedeny pokusy o vytvoření kvalitní vrstvy grafenu přidáním dalšího plynu – vodíku. Změny parciálního tlaku vodíku se ukázaly mít stejný efekt jako změny teploty. Pokud bylo vodíku v komoře příliš, leptal narostlé grafenové vrstvy. Při nižších koncentracích dochází k růstu grafenových vrstev. Stejně jak změnou teploty bylo změnou tlaku možné ovládat růst vrstev.

Dle teorie by měl vodík působit jako čistící látka schopná přímo až zabránit absorpci uhlíku do platiny. Růst by tak měl probíhat pouze povrchovou depozicí. V provedených měřeních bylo skutečně pozorováno snížení rozpouštění uhlíku, ale nebylo zcela zastaveno – při snížení teploty na pokojovou opět došlo k segregaci. Všechny krystaly rostlé s využitím vodíku byly výrazně směrově vázány na zrna platiny. Na každém zrně rostl grafen typicky pouze v jednom směru či směrech dvou na sobě kolmých. Dále šlo pozorovat rovnoměrnější pokrytí povrchu krystaly grafenu, tedy snížená citlivost na nehomogenitu teploty.

2.3. Oscilační heterogenní katalýza

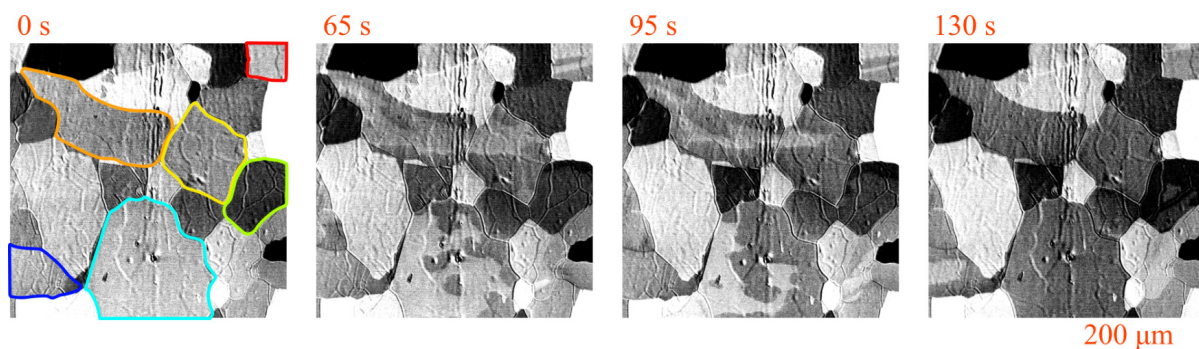
Dle této části textu získala celá studentská práce svůj název. Jedná se o heterogenní katalytickou reakci oxidu uhelnatého s kyslíkem na povrchu platiny. Studovanou částí této reakce má být specifický mód za určitých externích podmínek, projevující se oscilacemi s periodickými změnami kontrastu (dále pouze oscilace). Jak se ovšem ukázalo, cesta za dosažením těchto oscilací nebyla příliš snadná ani přímočará. Vybuzení oscilací se ukázalo být dlouhotrvajícím problémem, k jehož vyřešení byl postupem času vytvořen až čtyřčlenný tým, sestávající ze mě, mého vedoucího Petra Báborna, spolužáka Dominika Hrušky a dalšího studenta magisterského studijního programu Marcela Janáka. Měření každý prováděl na svých vzorcích a svým vlastním způsobem tak, aby byla co největší pravděpodobnost nalezení správných podmínek.

2.3.1. Cesta za vybuzením oscilací

Dle teorie je zřejmé, že při oscilacích mohou být pozorovány dva odlišné kontrasty, kde každý přináleží jednomu adsorbovanému plynu na povrchu platiny. Když probíhají oscilace, dochází ke spotřebě jednoho adsorbentu a na jeho místo adsorbuje plyn druhý, tedy dochází ke změně kontrastu. Z tohoto důvodu byl první cíl k dosažení oscilací zvolen následovně: do komory bude napuštěno CO, poté O₂ a následně budou upravovány parametry tak, aby bylo dosaženo právě výše zmíněné změny kontrastu. Tímto není myšleno vybuzení oscilací, ale pouze jedna jediná změna kontrastu – nahrazení jednoho adsorbentu druhým –, které by mě více přiblížilo správným podmínkám pro vybuzení oscilací. Proces bude dále často označován pouze jako adsorpce.

Měření probíhalo následovně: předem vyčištěný vzorek byl ponechán na pokojové teplotě a CO bylo vpuštěno do komory. Důsledkem jeho adsorpce šlo pozorovat ztmavnutí celého povrchu. K tomuto plynu byl následně připuštěn v určitém poměru plyn druhý. Při připuštění O₂ nebyla pozorována žádná změna kontrastu. Aby bylo dosaženo adsorpce kyslíku, vzorkem byl proháněn proud. Pokud by byla pozorována změna při ohřevu, znamenalo by to, že se podmínkami nacházím velice blízko podmínkám potřebným pro dosažení oscilací, ovšem právě s tímto krokem byly největší problémy.

Problémem se ukázal být používaný pyrometr, který dokázal měřit teploty až od 500 °C výše. Tento teplotní rozsah pyrometru neumožňoval znát přesnou teplotu vzorku, tedy jestli je vzorek s určitým poměrem plynů v komoře zahřátý příliš či naopak nedostatečně na to, aby reakce mohla proběhnout. Aby šla teplota měřených vzorků v používané aparatuře lépe určit, bylo rozhodnuto o zakoupení pyrometru s lepším teplotním rozsahem, ovšem dříve než jím mohla být aparatura vybavena, bylo typicky projížděno celé teplotní spektrum určené proudem (0 A do 2,5 A) tak, aby i bez přesné znalosti teploty mohl být zjištěn alespoň správný žhavicí proud. Při těchto měřeních bylo pozorováno více změn kontrastu – na což narazím v pozdější části textu *Bíle vlny* –, souvisejících například s desorpce všech plynů z povrchu na vysoké teplotě či samotné změně kontrastu čistého vzorku z důvodu změny proudu jím procházejícího. Z těchto důvodů byla měření velmi chaotická a bylo jen velmi těžké se v nich zorientovat. Dalším problémem byl nevhodně zvolený poměr parciálních tlaků kyslíku a CO. Až po zdoluhavých pokusech se podařilo dosáhnout prvního cíle – byla pozorována adsorpce jednoho plynu na místo druhého tak, jak je tomu na obrázku [2.13](#).



Obrázek 2.13: Na snímcích je zachycen proces, kdy je jeden adsorbent na povrchu platiny spotřebován v rámci reakce. Druhý plyn v komoře poté adsorbuje na uvolněný povrch, což se projevuje postupnou změnou kontrastu zrn. Na prvním snímku jsou barevně označena zrna, na kterých došlo v daném časovém rámci ke změně kontrastu (k adsorpci by eventuálně došlo na všech zrnech).

Jakmile byly objeveny vhodné podmínky a pozorování adsorpce při změnách teploty již nebyl problém, začaly být prováděny pokusy s cílem vybudit oscilace. Byly nastaveny poměry tlaků a konstantní teplota a následně bylo vyčkáváno. Pokud všechna zrna pokrýval adsorbent jednoho plynu, aby mohlo dojít k oscilacím, oscilační reakce musela být spuštěna. To bylo prováděno velmi prudkou a krátkou změnou teploty ze zvolené konstantní hodnoty buď na teplotu vyšší, nebo nižší. Toto typicky vyústilo pouze v jedinou změnu kontrastu, tedy v další adsorpci. Úpravou podmínek a opakováním předchozího postupu bylo dosaženo druhého cíle a byly pozorovány vybuzené oscilace. Jejich časový průběh je co nejlépe nastíněn v sekvenci snímků na obrázku 2.14. Všechny oscilace začínaly poměrně chaoticky – šlo pozorovat určité 'přelévání' kontrastu z jedné strany zrna na druhou, bez jakéhokoli většího uspořádání. Postupem času došlo k samouspořádání oscilací, které se začaly projevovat jako postupné rovinné vlny, kulové vlny, spirály či jako deterministický chaos. Většina těchto typů je pozorovatelná na obrázku 2.14. Oscilace po vybuzení probíhaly až jednu hodinu, v jejímž časovém rámci pohybující se tmavé vlny postupně zanikaly, až byl celý povrch světlý. Prováděné pokusy o další vybuzení oscilací úpravou podmínek byly neúspěšné. Po každém experimentu musel být vzorek zahřát na velmi vysokou teplotu, aby mohl být využit pro další pokusy. Zastavení oscilací nejspíše způsobovalo zanášení povrchu atomárním uhlíkem, což je proces, ke kterému může velmi snadno dojít a bude popsán v sekci 2.3.4.

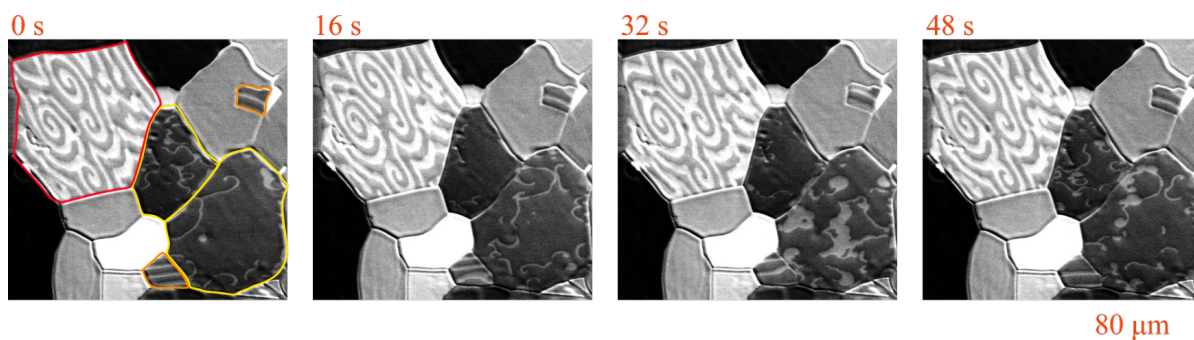
Postupem času byly vypořádány nejdůležitější parametry, které mají na oscilace vliv: typ zrn, parciální tlaky CO a O₂, teplota vzorku a jeho čistota. Typ zrn je na prvním místě z jednoho jediného důvodu – používané vzorky byly polykrystalické. Když byly prováděny pokusy s adsorpcí, byla tato adsorpce pozorována za různých teplot na různých zrnech, ovšem ve výsledku proběhla reakce na celém vzorku. Naopak oscilace byly na určitý typ zrn velmi vázané. To mohlo být pozorováno v případě, kdy byly dle pozorování adsorpce nastaveny určité externí parametry a teplota tak, aby došlo k vybuzení oscilací. Namísto toho došlo často jen k další adsorpci. Ve výsledku nemohlo být známo, zdali jsou pozorovaná zrna ta správná, dokud na nich nebyly samotné oscilace pozorovány. Polykrystalický vzorek s vysokou pravděpodobností neobsahoval žádná z nízko indexových rovin popsaných v teorii. Všechny vybuzené oscilace tedy byly spouštěny s určitou – až 30 minutovou – prodlevou od doby, kdy byly nastaveny vhodné podmínky (viz sekce 1.4.2

v teoretické části). Tato prodleva znepríjemňovala měření, hlavně v prvotních chvílích, kdy nebyly přesně známy veškeré podmínky.

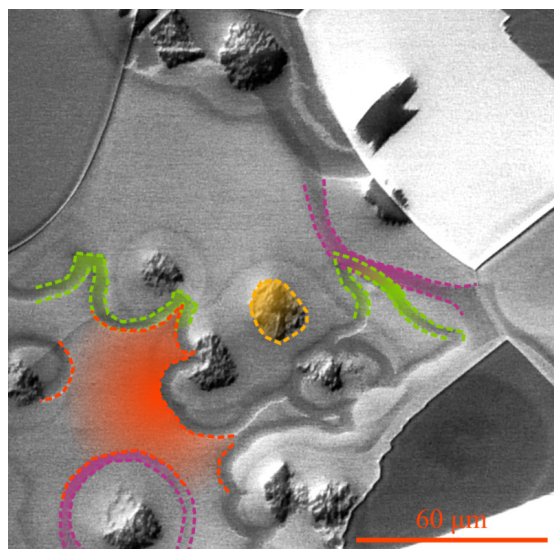
Na druhém místě seznamu je zařazen poměr tlaků plynů v komoře. Existuje poměrně malé okno, kdy dochází k adsorpci, ovšem okno ještě menší, kdy poměr plynů tvoří podmínky vhodné i pro oscilace. Nastavení tlaků nicméně ovlivňovalo měření i pasivním způsobem. Do komory mohl být napuštěn plyn do tlaku 10^{-3} Pa, ovšem celkový tlak často v rámci hodiny poklesl až na poloviční hodnotu, čímž byly vhodně nastavené počáteční podmínky změněny v podmínky naprosto nevhodné. Bylo nutné vyčkat několik desítek minut, než došlo k dostatečné stabilizaci.

Teplota vzorku výrazným způsobem ovlivňuje zmíněné okno tlaků. Pokud chceme vybudit oscilační reakci, je potřeba nastavit pouze jednu jedinou specifickou teplotu pro určitý poměr tlaků. Na poslední místo byla zařazena čistota vzorků a to i přes to, že kontaminace byla původní motivací pro změnu struktury paletky. Vzorky byly doposud čištěny pouhým ohřevem na vysokou teplotu. Z důvodu kontaminace byly nově žíhány v kyslíkové a vodíkové atmosféře či odprašovány iontovým svazkem, ale i samotná příprava vzorku na paletku byla upravena v proces čistší. Čistota vzorku je nicméně na posledním místě, neboť s postupem času byly oscilace pozorovány – byť s určitými obtížemi – i na velmi znečištěných vzorcích, jako je tomu na obrázku 2.15.

S přibývajícím počtem provedených pokusů byl objeven lepší způsob buzení oscilací, který výrazným způsobem urychlil budoucí měření. Do komory byly napuštěny v předem stanoveném poměru oba plyny zároveň. Poté byla nastavena nejvyšší možná teplota a o okamžik později teplota pokojová. V tuto chvíli, kdy docházelo k postupnému chladnutí vzorku byla opět pozorována adsorpce, nicméně nyní byla teplota aktivně zvyšována tak, aby ani jeden adsorbent na pozorovaných zrnech nezvítězil. Jinými slovy, změny teploty byly takové, aby byl zachován stav, jako je tomu na snímcích 2 (30 s) až 4 (95 s) obrázku 2.13. Když byl tento stav držen několik minut, buď byl navozen oscilační stav (v případě vhodného zrna), či nikoliv. Tento proces se dal velmi snadno opakovat, čímž mohlo být hledáno vzhledem k oscilacím aktivní zrno.



Obrázek 2.14: Vývoj spirál v průběhu desítek sekund. Při přechodu mezi snímky lze alespoň z části pozorovat vývoj oscilací v čase. Na prvním snímku jsou určitá zrna barevně vyznačena dle toho, jaký typ oscilací na nich může být pozorován – na červeně vyznačeném zrně jsou k vidění spirály, na oranžově vyznačených zrnech jsou postupné vlny, a nakonec na žlutě vyznačených se oscilace projevují deterministickým chaosem.

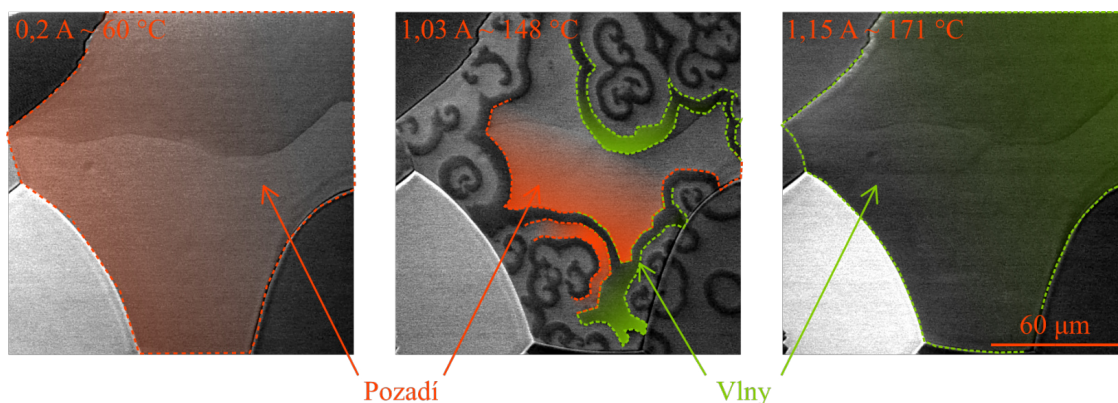


Obrázek 2.15: Na snímku lze pozorovat znečištění povrchu a probíhající oscilace. Zelenou barvou jsou označeny tmavé části oscilací, oranžovou světlé. Na obrázku se nachází částečně rozpadlé krystaly grafenu (žlutá) a neznámé znečištění nejspíše uhlíkového charakteru vyznačené barvou fialovou, nacházející se vždy v určité vzdálenosti od krystalů grafenu. Toto znečištění vzniklo jako určitá odplavenina od krystalů grafenu při zahřívání na vysoké teploty. Při sledování tmavých částí oscilací lze pozorovat jejich obíhání kolem zrn grafenu a v případě druhého znečištění průchod skrze něj = překrytí fialové a zelené barvy; ($p_{CO} = 1,0 \times 10^{-4}$ Pa; $p_{CO+O_2} = 6,2 \times 10^{-4}$ Pa; $T = 145$ °C).

2.3.2. Význam kontrastu

Všechna měření byla doposud prováděna za účelem pouhého vybuzení oscilací, tedy nalezení správných podmínek a postupů. Žádná váha nebyla přikládána dvojímu kontrastu, který je možné pozorovat při průběhu reakcí. Technikou PEEM byl již dříve pozorován kontrast adsorbovaného kyslíku a CO. Dle článku [1] se kyslík jeví tmavě, kdežto CO světle, což souvisí s výstupní prací SE – 0,5 eV pro kyslík a 0,3 eV pro CO –, a tedy s počtem emitovaných elektronů. Kontrast získaný pomocí SEM je nicméně složitější a nedá se jednoduše vytvořit stejný závěr – elektrony přináší různé informace z povrchu a hloubky materiálu v závislosti na mnohých faktorech. Například energie primárního svazku hraje výraznou roli. Při její změně může dokonce dojít k prohození kontrastů dvou pozorovaných objektů. Z tohoto důvodu bylo pro všechna následující měření nastaveno konstantní urychlující napětí elektronů 5 keV.

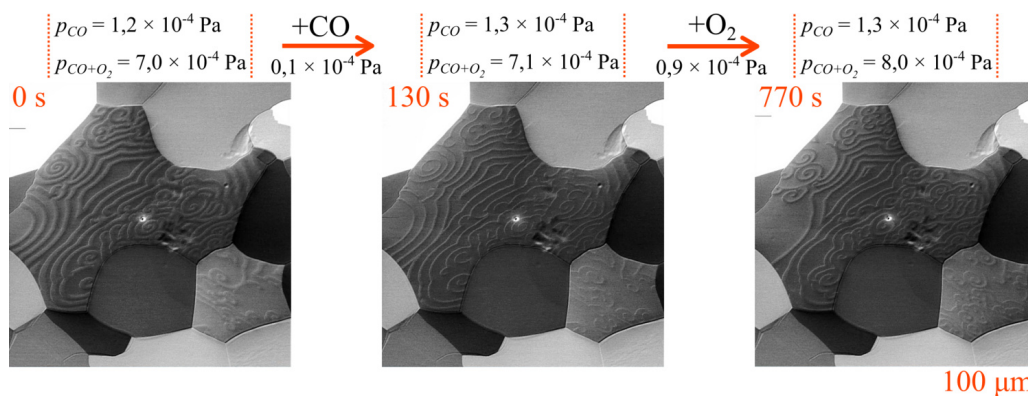
Co tedy znamená světlá a tmavá část oscilací? Jaký kontrast odpovídá adsorbovanému kyslíku? V této části bude popsáno několik experimentů, které mají nastínit či přímo určit význam jednotlivých kontrastů a odpovědět tak na zmíněné otázky. Ihned na začátku bude zavedena určitá definice, usnadňující další popis. Kontrast, jenž lze pozorovat na nízké (pokojové) teplotě, bude dále nazýván *pozadí*. Kontrastu pozorovaném při dostatečném zahřátí bude dále říkáno *vlny*. Pojmenování kontrastů je zřejmé při představě situace, kdy máme vzorek na nízké teplotě a následně na něm zahřátím vybudíme oscilace – tyto oscilace se projevují úzkými tmavými vlnami, které se pohybují na zmíněném světlém pozadí. Analogií může být klidné moře, na němž budou dodáním energie vybudeny vlny. Názornou ukázkou definice lze pozorovat na obrázku 2.16.



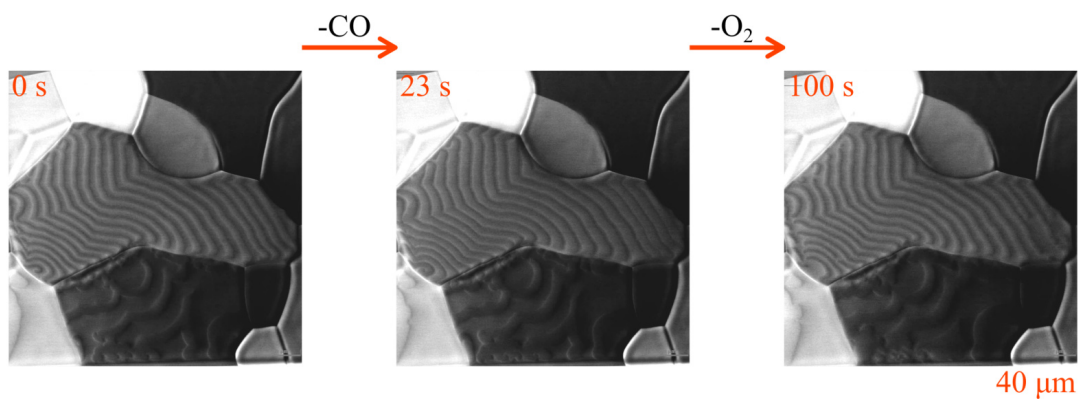
Obrázek 2.16: První snímek vyobrazuje podobu povrchu při nízké teplotě, kdy je celý povrch pokryt světlým pozadím (zde vyznačeno oranžově). Na druhém snímku jsou vybudzeny tmavé vlny (zelená) na světlém pozadí (oranžová). Na třetím snímku byla teplota zvýšena natolik, že vlny pokryly celé zrno (zelená); ($p_{CO} = 1,2 \times 10^{-4}$ Pa; $p_{CO+O_2} = 6,5 \times 10^{-4}$ Pa).

Pro pochopení kontrastu byly v první řadě provedeny pokusy, při kterých byly měněny parciální tlaky jednotlivých plynů v komoře. Pokud byl lehce zvýšen parciální tlak CO, došlo k okamžité změně šířky tmavých vln. Přesněji řečeno tmavé vlny se zúžily, kdežto světlé pozadí se rozšířilo. Tato změna lze pozorovat na obrázku 2.17, snímky 1 a 2. Když byl zvýšen parciální tlak kyslíku, projev byl komplementární – tmavé vlny se rozšířily a světlé pozadí zúžilo (obrázek 2.17, snímky 2 a 3). Obdobné výsledky byly získány i snižováním parciálních tlaků jednotlivých plynů (obrázek 2.18). Již z těchto výsledků se dá usuzovat, že tmavé vlny jsou tvořeny adsorbovaným kyslíkem, kdežto světlé pozadí je adsorbovaný CO.

Všechny změny tlaku se obecně projevovaly obdobným způsobem – docházelo ke změnám šířky jednotlivých částí oscilací. Tato změna vždy přicházela ihned jako reakce na skokovou změnu podmínek. Po určité chvíli ovšem došlo k jisté stabilizaci a přizpůsobení reakce na nové podmínky – nová šířka spirál se opět posunula směrem k původnímu stavu před změnou tlaku, nicméně nikdy ne zcela. Změna tak byla i po větším časovém intervalu patrná. Jediným rozdílem mezi změnami tlaku kyslíku a oxidu uhelnatého byla síla projevu. Při zvýšení tlaku CO o $0,1 \times 10^{-4}$ Pa tmavé vlny téměř zanikly. Když byl zvýšen tlak kyslíku o 2×10^{-4} Pa, došlo k minimální změně. Toto je zajímavý výsledek, neboť se dá říci, že tlak kyslíku se může měnit téměř libovolně a reakce bude probíhat, kdežto na tlak oxidu uhelnatého je reakce velmi citlivá.



Obrázek 2.17: Zúžení a rozšíření vln vlivem zvýšení parciálních tlaků CO a O₂.

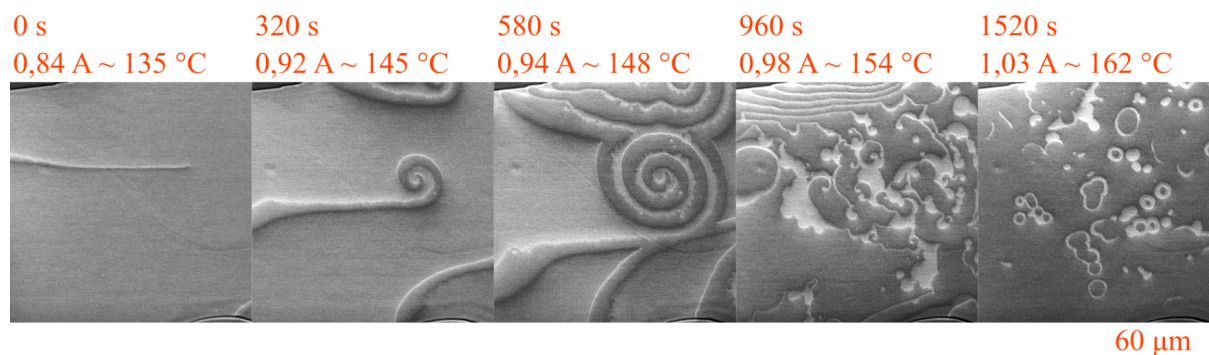


Obrázek 2.18: Rozšíření a zúžení vln vlivem snížení parciálních tlaků CO a O₂.

Ke změnám tlaku v komoře byl navrhnut další experiment, při kterém byl pozorován efekt změny teploty na oscilace. Bylo vypořádováno, že zvýšení teploty způsobilo rozšíření tmavých vln, které při dostatečném zahřátí pokryly celý povrch pozorovaného zrna. Když byla teplota snížena, došlo k pokrytí celého zrna světlým pozadím. Na obrázku 2.19 je zachycen postupný ohřev vzorku při probíhající oscilační reakci. Neboť je známo, že oxid uhelnatý se silně váže na povrch platiny za nízké teploty (viz teoretická část – *otrava vzorku oxidem uhelnatým*, sekce 1.4), a také že kyslík musí být katalyticky rozložen na povrchu platiny na atomární kyslík (k čemuž nedochází na nízké teplotě), dá se opět předpokládat, že tmavé vlny jsou tvořeny kyslíkem – pokud je teplota zvýšena, urychlí se katalytický rozklad kyslíku a desorpce CO – a světlé pozadí je oxid uhelnatý – pokud je teplota snížena, chemisorpce kyslíku je snížena, kdežto CO tvoří silnou vrstvu adsorbentu.

2.3.3. Efekty změn podmínek reakce

Při změnách parciálních tlaků jednotlivých plynů byla mimo změny šířky vln pozorována změna rychlosti vln. V tomto experimentu byly vybudeny oscilace a následně byl měněn parciální tlak obou plynů tak, aby byl co nejvíce snížen celkový tlak v komoře bez zániku oscilační reakce. Tímto způsobem byl tlak postupně změněn z počátečních $4,6 \times 10^{-4}$ Pa až na $7,5 \times 10^{-5}$ Pa. Šlo pozorovat postupné zpomalení pohybu vln po zrnech platiny. Byl sepsán algoritmus v pythonu, pomocí něhož byla rychlost vln určena. Z důvodu malého rozlišení nešlo rychlost vln určit přesně. Rychlost vln za počátečních podmínek byla $v \approx 4 \mu\text{m}/\text{min}$. Při snížení tlaku do mínus pátého řádu rychlost vln poklesla

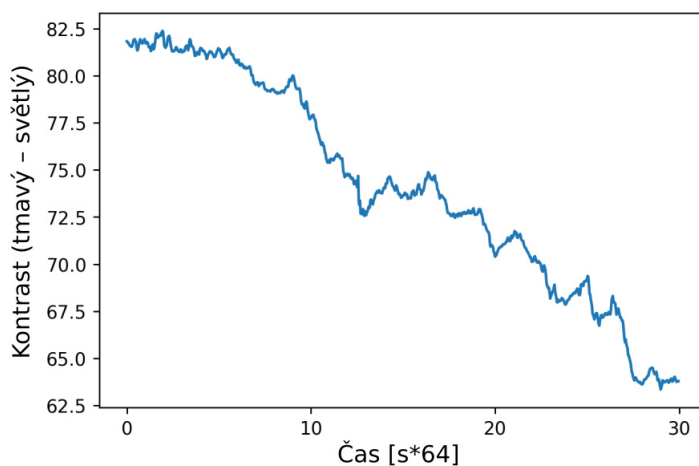


Obrázek 2.19: Na sérii snímků lze pozorovat rozšíření vln vlivem zvyšující se teploty, ale také změnu charakteru oscilací (postupné vlny → spirály → chaos); ($p_{\text{CO}} = 1,4 \times 10^{-4}$ Pa; $p_{\text{CO}+\text{O}_2} = 7,4 \times 10^{-4}$ Pa).

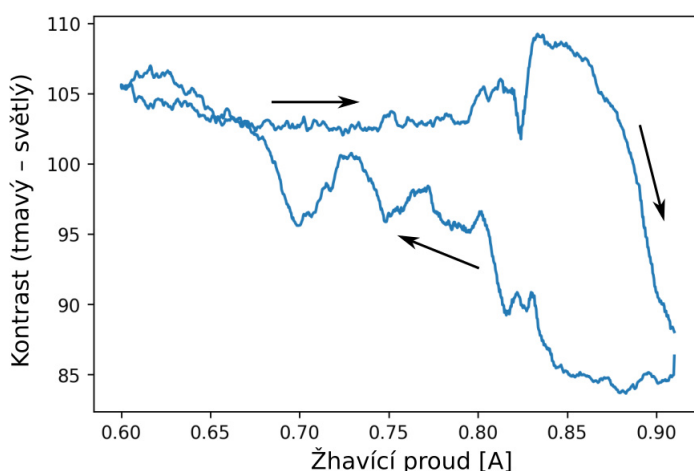
na $v \approx 0,4 \mu\text{m}/\text{min}$. Tato změna byla v reálném čase opravdu pozorovatelná, neboť spirály se jeví téměř zastavené v čase a prostoru. Při zvyšování celkového tlaku bylo dosaženo podobných výsledků – rychlost postupujících vln se zvyšovala a při tlaku $9,4 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ bylo dosaženo rychlosti $v \approx 15 \mu\text{m}/\text{min}$.

I změny teploty se projevovaly nejen rozšířením a zúžením šířky vln. Když byla teplota měněna, výrazně se změnil charakter vln. Za nízkých teplot celý povrch pokrývalo CO. Při zvyšování teploty se vytvořily první postupné vlny. S dalším zvyšováním došlo ke zpoždění některých konců postupných vln, které se začaly stáčet za samotnou vlnu a ve výsledku vytvořily točící se spirály. Počet spirál se s teplotou zvyšoval, kdežto počet postupných vln se snižoval. Na určité teplotě zanikly jak postupné vlny, tak spirály a charakter oscilací se proměnil v deterministický chaotický. Celý proces zvyšování teploty a postupné zvyšování pokrytí povrchu kyslíkem lze pozorovat na sekvenci snímků na obrázku 2.19. Kontrast byl vyhodnocen a na obrázku 2.20 lze pozorovat postupné snižování hodnoty průměrného kontrastu, což je komplementární s rostoucím pokrytím povrchu kyslíkem, který je tmavý.

Pokud bylo s teplotou přejížděno tam a zpět, mohla být pozorována hystereze v pokrytí povrchu adsorbenty (obrázek 2.21). Při poklesu na nižší teploty tmavé vlny postupně zanikaly. Křivka není lineární, neboť probíhající oscilace způsobovaly krátkodobé rozdíly v pokrytí povrchu adsorbenty. Po poklesnutí na proud $I = 0,6 \text{ A}$ oscilace ustaly. Při následném zvýšení teploty nebyly po dlouhou dobu vybuzeny. Až při $I = 0,8 \text{ A}$ lze pozorovat změnu kontrastu způsobenou vybuzením oscilací a následné rychlé pokrytí celého povrchu kyslíkem. Z měření lze pozorovat rozdílné vlastnosti jednotlivých adsorbentů, kdy jejich koeficienty ulpění s_{O_2} a s_{CO} , tedy celá reakce závisí na aktuálním pokrytí povrchu adsorbenty. To se dozajista uplatňuje při oscilacích, kdy se periodicky vyměňují jednotlivé adsorbenty.



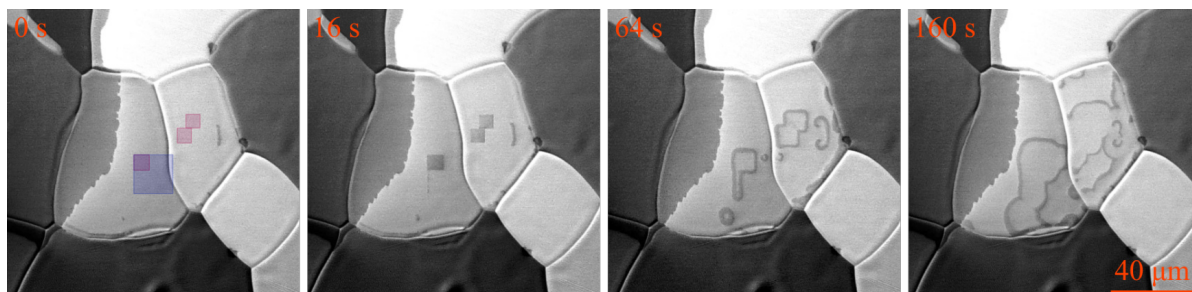
Obrázek 2.20: Průměrný kontrast určený z měření na obrázku 2.19. Postupné snižování hodnoty kontrastu odpovídá zvyšujícímu se pokrytí povrchu kyslíkem.



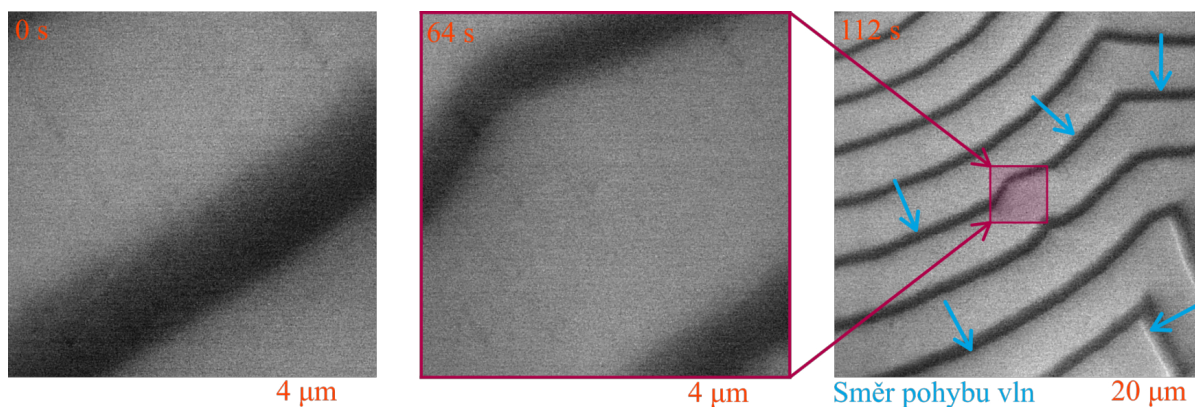
Obrázek 2.21: Hystereze proudu SE z celé oblasti sledování, při probíhající oscilační reakci, způsobená změnou žhavicího proudu. Proud SE lze vnímat jako kontrast, jindy bude zase nazýván silou signálu.

2.3.4. Efekty elektronového svazku na reakci

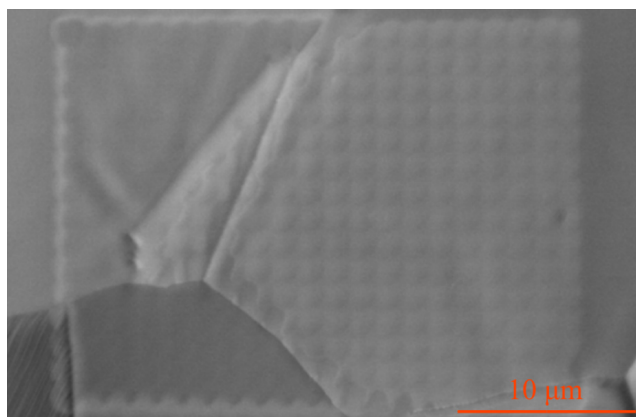
Neboť jsou postupující oscilace velmi rychlé, bylo zapotřebí nastavit dostatečnou sílu elektronového svazku (proud až 10 nA) tak, aby získávaný signál nebyl příliš zašumělý při rychlém skenování. Efekt takto silného svazku se dlouhodobě projevoval v rámci měření. Po přibližně jedné hodině jakékoli oscilační reakce ustaly. Za tímto může stát proud elektronů rozkládající adsorbované molekuly do svých atomárních komponent. V případě CO tak dochází k postupnému zanášení povrchu uhlíkem, který ve větších koncentracích zabraňuje průběhu reakce. Žádné pokusy o následné vybudování oscilací nebyly úspěšné a vzorek musel být ohřát na vysokou teplotu, tedy musel být vyčištěn od určitých nečistot. Silný proud vysokoenergiových elektronů může také ohřívat povrch. Byly pozorovány efekty svazku i v reálném čase. Při přiblížení svazku na jedno místo došlo ke změně kontrastu, kdy povrch ztmavl. Po opětovném oddálení svazku došlo buď k zániku těchto nových, tmavých a kyslíkem pokrytých plošek, nebo byla vybudována jedna postupující vlna, jako je tomu na obrázku 2.22. V jiných případech, kdy byl svazek přiblížen na již vybudované postupné vlny, došlo ke změně rychlosti těchto vln, které oproti jiným místům začaly postupovat sníženou rychlostí, a zaostávat tak za zbytkem vlny (obrázek 2.23). Efekt svazku pozoroval i spolužák Dominik Hruža při experimentech s rastrovací Augerovou mikroskopií (angl.: *Scanning Auger Microscopy* – SAM) (obrázek 2.24).



Obrázek 2.22: Na prvním snímku obrázku jsou fialovou a modrou barvou vyznačeny různé plošky, kam byl na krátkou chvíli v rámci sekund svazek zaměřen. Při následném pozorování celého zrna bylo sledováno vybudování postupující vlny.



Obrázek 2.23: Při probíhajících oscilacích byl svazek přiblížen velmi blízko, aby mohl být ve velkém detailu pozorován profil vln. Po oddálení je možné sledovat změnu rychlosti pohybu tmavých vln.



Obrázek 2.24: Vliv elektronového svazku na adsorbované plyny na povrchu. Měřeno Dominikem Hrůzou, leden 2021.

2.3.5. Bílé vlny

Význam kontrastu SE se doposud zdál být velmi jednoduchý a lehce vysvětlitelný. Při provádění velkého množství měření, u kterých byly měněny podmínky reakce, nicméně došlo k pozorování určitých odchylek. Vlny doposud byly popsány jako tmavé části oscilací, kdežto pozadí jako část světlá. Tento fakt se ukázal být ne vždy pravdivý. Často byl pozorován prohozený kontrast vln a pozadí, jako je tomu na obrázku 2.25, na kterém bílý kontrast přináleží kyslíku a tmavý CO. K tomuto docházelo při prvotním vybuzení oscilací. Prohozený kontrast naprosto odporuje všem dřívějším měřením.

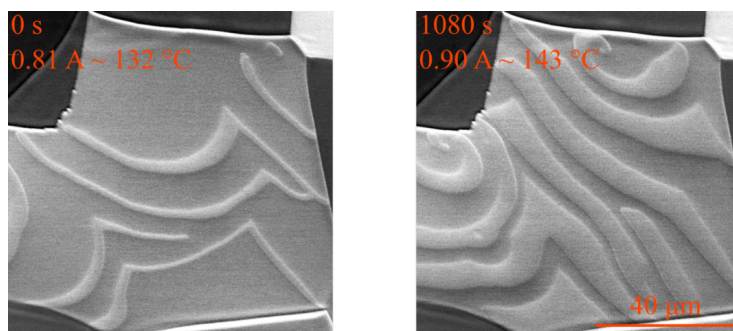
Na první pohled by se mohlo zdát, že výše zmíněné není možné, a že došlo pouze k špatnému vyložení kontrastu, tedy že vlny byly stále tmavé a pozadí světlé. To by ovšem znamenalo, že oxid uhelnatý adsorboval na povrch na vyšší teplotě, nežli kyslík. Takový závěr opět odporuje předchozím pozorováním a jak se ukázalo, opravdu není pravdivý. Aby bylo zjištěno, jaký adsorbent tvoří bílé vlny a jaký tmavé pozadí, byly provedeny stejné experimenty, jako v části textu 2.3.2 – parciální tlaky a teplota byly postupně měněny. Ukázalo se, že i bílé vlny reagují na změny tlaku a teploty naprosto stejně jako vlny tmavé. Pokud byl zvýšen parciální tlak kyslíku nebo snížen parciální tlak oxidu uhelnatého, došlo k rozšíření bílé vlny. Když byl snížen tlak kyslíku či zvýšen tlak

oxidu uhelnatého, tmavé pozadí se rozšířilo. I zvýšení teploty mělo stejný efekt a projevílo se rozšířením bílých vln. Rozšíření vln vlivem teploty lze pozorovat na obrázku 2.25.

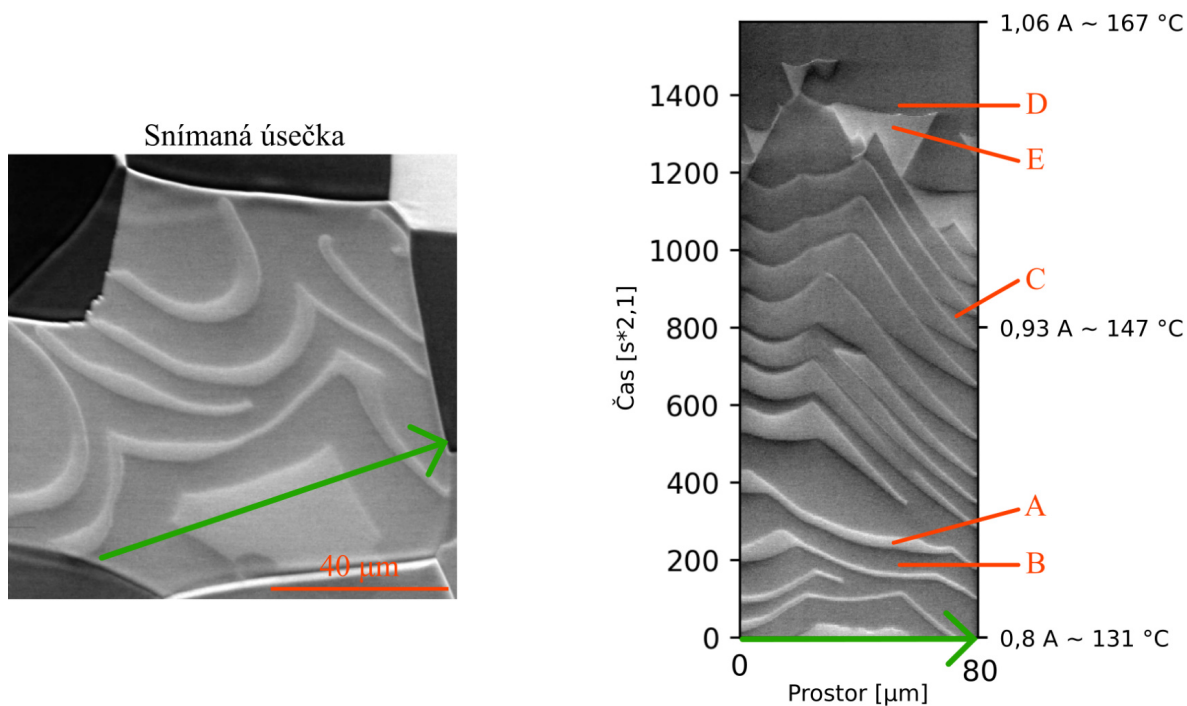
Pokud byly změněny libovolné externí podmínky, bílé vlny se postupně přeměnily na vlny tmavé. Stejně tak i pozadí změnilo svůj kontrast. Naopak u tmavých vln nikdy nedošlo ke změně na vlny světlé. Video bylo vyhodnoceno algoritmem v pythonu, kdy byl dělán řez podél určité úsečky každým snímkem videa. Jeden snímek z videa a zvolená úsečka je k vidění na levé části obrázku 2.26. Pixels podél úsečky byly vyneseny do grafu na osu x. Na osu y byly vysázeny pixely z následujících snímků videa. Tento algoritmus je velmi užitečný, neboť z výsledného obrázku je možné získat informaci o hodnotě kontrastu v čase i prostoru. Zpracované video je možné pozorovat na pravé straně obrázku 2.26. V bodě A je jasně zřetelná světlá vlna, v bodě B pak tmavé pozadí. V čase 1 700 s v oblasti C je možné pozorovat splnutí kontrastu pozadí a vln. Ty jdou v tuto chvíli rozlišit jen díky svým hranicím, na nichž vzniká světlý pruh. V bodě D a E jsou již k vidění tmavé vlny a světlé pozadí. Sledováním jednotlivých vln lze jednoznačně říci, že vlny a pozadí si v průběhu experimentu, kdy postupně narůstala teplota, prohazují kontrast.

Tyto výsledky se zdály velice podivuhodné a s doposud prováděnými experimenty nebylo možné vysvětlit, proč dochází ke zmíněné změně kontrastu. Možné vysvětlení by mohla přinést existence takzvaného podpovrchového kyslíku. Výskyt podpovrchového kyslíku byl potvrzen pozorováním CO oxidace v ustáleném stavu [28]. Vznikal při určitých podmínkách na hranici kyslíkových a CO ostrůvků, přičemž se projevoval sníženou výstupní prací oproti adsorbovanému kyslíku až o 1,7 eV. Místa s podpovrchovým kyslíkem se tedy jevila velice jasně. Tento mechanismus bohužel není příliš vhodný pro vysvětlení daného problému prohození kontrastu, neboť při provedených měřeních nedocházelo pouze ke změně kontrastu adsorbovaného kyslíku, ale také CO.

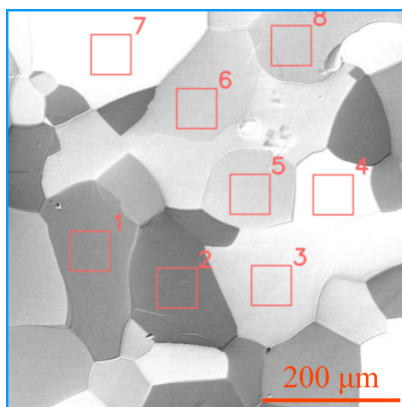
Z tohoto důvodu byly navrženy nové experimenty, v jejichž první fázi byly do komory napouštěny jednotlivé plyny – CO a O₂. Dále bylo provedeno měření s jejich kombinací, ale také měření kontrolní, kdy nebyl do komory vpuštěn žádný plyn. V každém případě byla měněna teplota vzorku a bylo projeto celé teplotní spektrum, tedy hodnoty proudu, kterých umožňoval externě ovládaný zdroj dosáhnout (0 A – 2,5 A \iff cca 100 °C – 650 °C). Z jednotlivých videí byly zpětně vyhodnocovány změny kontrastu. Byla vytvořena závislost průměrné hodnoty kontrastu na čase, a to jednak závislost celková – vytvořená jako průměr všech hodnot pixelů v modrém čtverci dle obrázku 2.27 – a dále závislost kontrastů jednotlivých zrn – vytvořená jako průměr hodnot pixelů v jednotlivých oranžových čtvercích. Oranžové čtverce jsou dále očíslovány, čímž jsou označena jednotlivá zrna. Tato čísla jsou komplementární s čísly křivek v grafech níže.



Obrázek 2.25: Rozšíření bílých vln vlivem zvýšení teploty, z čehož lze usoudit, že i bílé vlny jsou tvořeny adsorbovaným kyslíkem; ($p_{CO} = 1,4 \times 10^{-4}$ Pa; $p_{CO+O_2} = 6,3 \times 10^{-4}$ Pa).



Obrázek 2.26: Postupná změna kontrastu vln a pozadí způsobená zvýšením teploty vzorku. V bodě A lze pozorovat adsorbovaný kyslík s bílým kontrastem, v bodě D již s kontrastem tmavým. Stejná změna kontrastu nastává i pro pozadí (body B, E). V bodě C splývá kontrast pozadí a vln; ($p_{CO} = 1,4 \times 10^{-4}$ Pa; $p_{CO+O_2} = 6,3 \times 10^{-4}$ Pa).



Obrázek 2.27: Část vzorku, ze které byl snímán kontrast (barevné čtverce) a počítána průměrná hodnota kontrastu příslušející jednomu pixelu dané oblasti.

Kontrolní měření (žádný plyn, 10^{-7} Pa)

V případě změn teploty naprosto čisté platiny byl zjištěn zajímavý závěr – kontrast se s teplotou velmi výrazně měnil. Zrna se za nízké teploty jevila velmi světle, kdežto se zvyšující se teplotou postupně tmavla (obrázek 2.28). Změna kontrastu je snadno vysvětlitelná s využitím znalosti fungování Everhart-Thornleyova detektoru. SE opouštějící vzorek jsou vtahovány kladně nabitou mřížkou detektoru. Při změně rozložení elektrického potenciálu v blízkosti vzorku – dle Ohmova zákona bylo přiložené napětí úměrné žhavicímu proudu – se elektrony již po opuštění platinového vzorku pohybují po jiné trajektorii, čímž se mění pravděpodobnost, že dopadnou na detektor. V experimentu došlo ke snížení celkového signálu snímaného detektorem se zvyšujícím se žhavicím proudem.

V získaném grafu se dále nachází několik menších píků. Jedná se nejspíše o změnu kontrastu, kterou způsobila adsorpce a desorpce plynů zbytkové atmosféry v komoře. Mimo tyto píky je závislost průměrného kontrastu na žhavicím proudu téměř lineární.

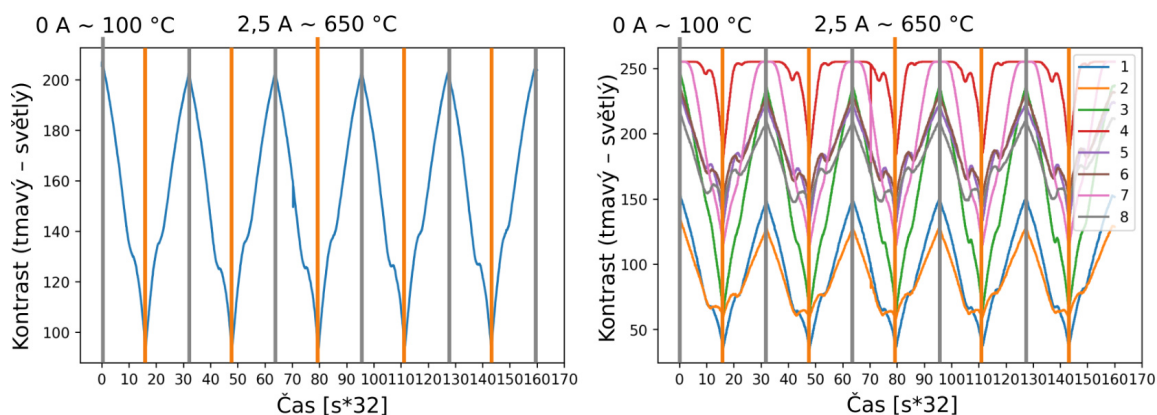
Kyslík ($p_{O_2} = 1,1 \times 10^{-3}$ Pa)

Dále byl do komory napuštěn kyslík. Ve zpracovaných datech (obrázek 2.29) je možné pozorovat podobný lineární průběh kontrastu do určité teploty ($1,7 \text{ A} \sim 319^\circ\text{C}$). Po překročení této teploty kontrast dále neklesá, nýbrž naopak roste. Maxima je dosaženo při maximálním žhavicím proudu. Vzniká tak nový pík v místech, kde u čisté platiny bylo minimum. Částečná podobnost se dala očekávat, neboť efekt změny potenciálu v blízkosti vzorku musel být patrný u všech měření. Z tohoto důvodu byla od získaného signálu kontrastu O_2 odečtena lineární aproximace signálu čisté platiny. Byla získána nová závislost určující pouze změnu kontrastu způsobenou adsorpcí kyslíku za různých teplot (obrázek 2.30).

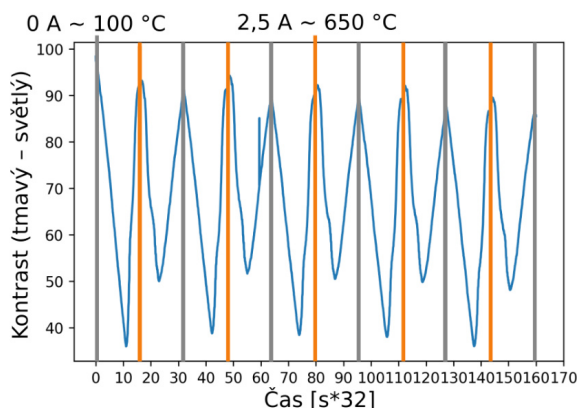
Z grafu lze lehce vyčíst, že velké množství kyslíku bylo adsorbováno na povrchu platiny za teplot nízkých. Celkový signál pouze lehce rostl, a to až do proudu $1,7 \text{ A} \sim 319^\circ\text{C}$, což byl poměrně velký rozsah teploty, kdy se koncentrace adsorbentu kyslíku na povrchu téměř neměnila. Na vyšších teplotách je vzorek čistší a čistší, což se projevuje rychlým růstem signálu. Při proudu $2,5 \text{ A} \sim 650^\circ\text{C}$ může být pozorován nejvyšší jas vzorku, kdy je většina zrn platiny naprosto čistá. To lze usoudit z hodnot kontrastu pravého grafu obrázku 2.30, které jsou rovny nule, tedy při odečítání signálů byly odečteny stejné hodnoty. Při poklesu teploty došlo k postupné adsorpci kyslíku. Je zajímavé, že všechna zrna měla za vysoké teploty téměř stejný kontrast, kdežto při poklesu na teplotu nízkou se nejvíce změnil kontrast zrn 4, 5 a 6. Právě tato zrna byla ta, na nichž probíhaly oscilace, což dozajista nebude náhodou.

CO ($p_{CO} = 1,5 \times 10^{-4}$ Pa)

Po napuštění CO do komory, byla získána velmi chaoticky vypadající křivka. Opět byl předpokládáno chování závislé na potenciálu a od získaného signálu byl odečten signál čisté platiny. Tím vznikla závislost signálu oxidu uhelnatého (a čisté platiny) na teplotě (obrázek 2.31). Výsledek se podobá signálu kyslíku, ale můžeme pozorovat vyšší signál (čistší platinu) již při proudu $1,14 \text{ A} \sim 180^\circ\text{C}$. Na maximální teplotě lze opět pozorovat čistou platinu, neboť jako v předchozím případě je výsledná hodnota kontrastů blízka nule. Divokost křivek kolem této hodnoty je způsobena lineární aproximací signálu čisté platiny. Jako v případě kyslíku se kontrast zrn 4, 5 a 6 mění nejvíce.



Obrázek 2.28: V levém grafu je k vidění průměrný kontrast sbíraný z celého pozorovaného obrazu. Na pravém grafu jsou průměrné hodnoty sbírané z jednotlivých zrn. Šedé čáry v grafech značí časy, kdy byl procházející proud roven 0 A, což vzhledem k delšímu chladnutí vzorků odpovídá přibližně 100 °C. Oranžové čáry značí proud 2,5 A, což odpovídá 650 °C. Změna kontrastu je způsobená změnou potenciálu vzorku, způsobující pozměnění trajektorie SE; ($p_{zbyt.atm.} = 10^{-7}$ Pa).



Obrázek 2.29: Závislost průměrného kontrastu sbíraného z celého obrazu v závislosti na teplotě a žhavicím proudu. Je možné pozorovat podobný průběh jako v grafu čisté platiny s výjimkou aditivního píku v oblasti maximálního žhavicího proudu; ($p_{O_2} = 1,1 \times 10^{-3}$ Pa).

CO+O₂ ($p_{CO} = 1,2 \times 10^{-4}$ Pa; $p_{CO+O_2} = 1,1 \times 10^{-3}$ Pa)

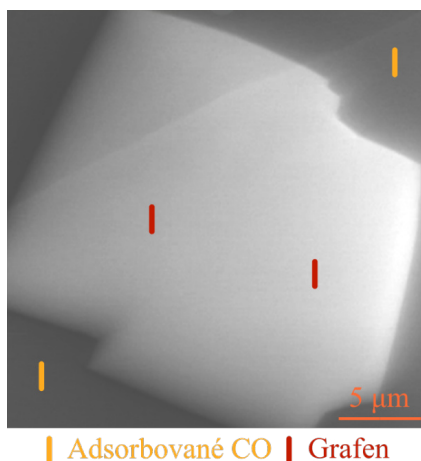
I v případě zkombinování plynů byl opakován předchozí postup. Získaná závislost je na obrázku 2.32. Průběh těchto křivek je velmi podobný průběhu křivky kyslíku. Na vysoké teplotě je povrch téměř čistý. Následně signál výrazně klesá jako v případě signálu O₂. Při dosažení proudu 0,89 A ~ 141 °C lze na některých zrnech pozorovat skokovou změnu výsledného kontrastu. Z videa a předchozích grafů je zřejmé, že došlo k adsorpci CO na povrch platiny namísto kyslíku. Z trendu křivek se zdá, že na nejnižších teplotách by i kontrast samotného adsorbovaného CO poklesl pod hladinu kontrastu kyslíku. To by byl zajímavý výsledek, neboť by vysvětloval výjimečný bílý kontrast vln vzhledem k tmavému pozadí. Jedná se o jev nejspíše související se schopností CO takzvaně otrávit povrchy kovů. CO vytváří silné pokrývky za nízkých teplot a z uvedených grafů je zřejmé, že silnější pokrývka adsorbentem znamená tmavší kontrast. Otrava platiny byla testována v experimentu, kdy byl vzorek částečně pokryt krystaly grafenu a ponechán na pokojové teplotě.

Následně k němu byl připuštěn CO (4×10^{-3} Pa) a v rámci minut došlo k poklesu kontrastu adsorbovaného CO pod hladinu kontrastu grafenu, viz obrázek 2.33. Stejný závěr nikdy nebyl pozorován v případě kyslíku, který se vždy jevil světleji.

Je zajímavé pozorovat, jak každé zrno reaguje rozdílným způsobem na jednotlivé plyny či jejich kombinace. Za každé kombinace plynů a teploty dochází k rozdílným změnám kontrastu na povrchu platiny, což byly jevy, na které bylo velmi často naráženo v prvotních pokusech popsanych v sekci 2.3.1, a které byly matoucí až takovým způsobem, že další postup velmi pozdržely. Všechny výše uvedené grafy udávají hezký pohled na to, za jakých teplot a na jakých zrnech docházelo k adsorpcím a desorpcím jednotlivých plynů. Tyto hodnoty opět upevňují předchozí závěry, které říkaly, že na vysokých teplotách je povrch platiny s vybuzenými oscilacemi převážně pokryt jedním plynem – kyslíkem.

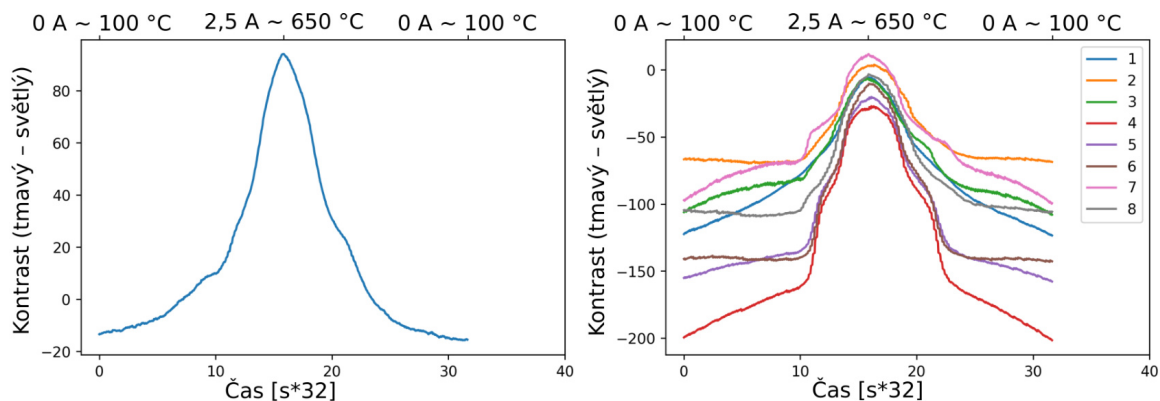
Dále lze pozorovat, že průběh většiny křivek se liší v závislosti na tom, zdali je teplota zvyšována či snižována, rychlost adsorpce a desorpce tedy závisí na aktuálním pokrytí povrchu adsorbenty jednotlivých plynů. Dochází k hysterezi dle toho, jakým směrem a z jakého počátku reakce běží. Hodnoty kontrastu byly vykresleny v závislosti na žhavicím proudu. Žhavicí proud byl dále přepočítán na teplotu vzorku a všechny hodnoty kontrastu grafu byly invertovány tak, aby vyšší hodnoty odpovídaly adsorbovanému kyslíku a ne čistotě platiny. Získané závislosti byly následně srovnány s měřeními provedenými Marcelem Janákem, který studoval stejnou reakci a provedl podobná měření pomocí hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů (angl.: *Secondary Ion Mass Spectrometry* – SIMS). Z obrázku 2.34 je patrné, že byly pozorovány stejné výsledky použitím dvou metod. K lehkým odchylkám mohlo dojít z důvodu průběhu měření na jiných zrnech a při jiných podmínkách experimentu.

Provedená měření a získané znalosti o adsorpcích a desorpcích plynů jsem dále použil pro průzkum již zmíněné existence podpovrchového kyslíku. Dodnes je neustále řešeno, zdali se podpovrchový kyslík výrazným způsobem uplatňuje při probíhajících oscilačních reakcích – existují silné důkazy potvrzující a negující toto tvrzení. Pomocí PEEM byl například pozorován světlý pruh na hranicích vln a pozadí, který s nimi propagoval napříč povrchem [1]. Projevoval se snížením výstupní práce elektronů o 1 eV. Při měřeních v této práci byl taktéž pozorován světlý pruh na hranicích vln. Při rychlém otočení vzorku bylo ihned vyloučeno, že by se jednalo o efekt související s pozicí detektoru a změnami kon-

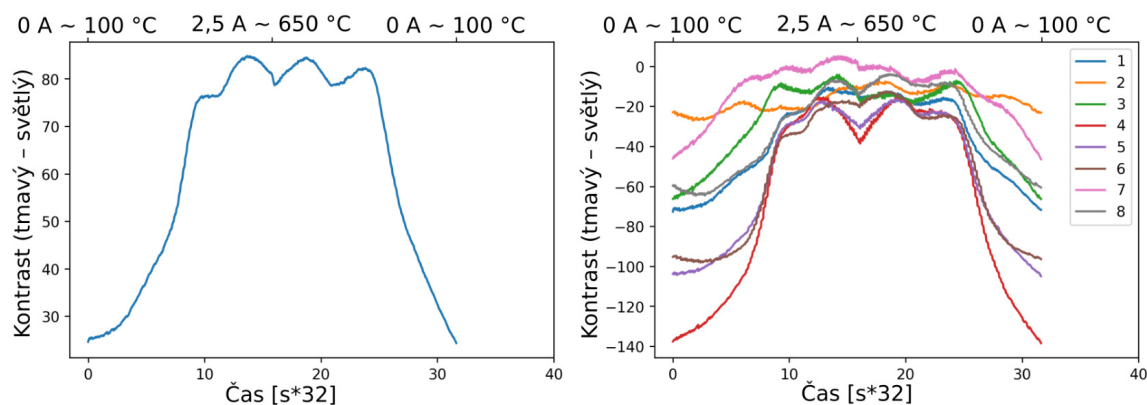


Adsorbované CO Grafen

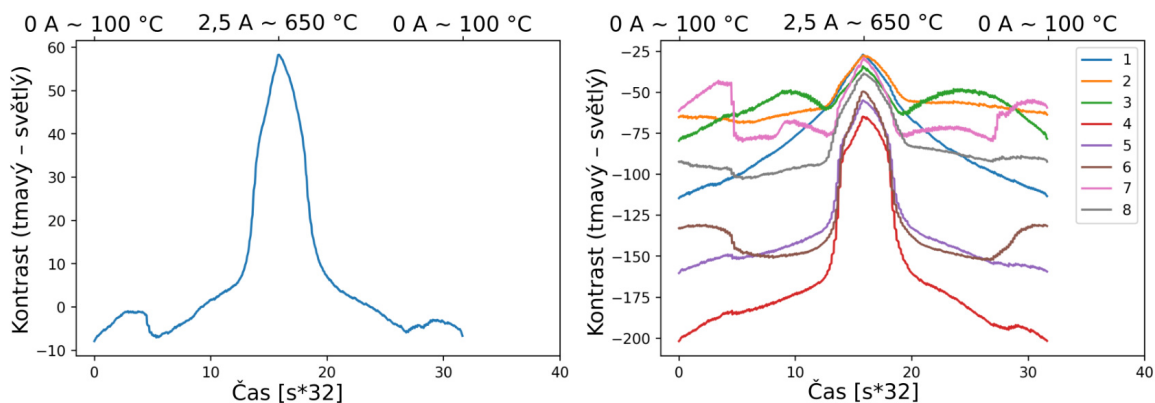
Obrázek 2.33: Otrava platiny CO. Lze pozorovat tmavou vrstvu adsorbentu CO a světlý krystal grafenu. K snížení kontrastu CO pod hladinu kontrastu grafenu došlo postupně v průběhu několika minut; (4×10^{-3} Pa; $T = 20$ °C).



Obrázek 2.30: Výsledné grafy kyslíku s odečteným signálem čisté platiny. Nízký kontrast odpovídá silnému pokrytí kyslíkem. Při proudu 1,7 A ~ 319 °C dochází k jeho výrazné desorpci a při maximálním proudu 2,5 A ~ 650 °C kontrast přináležejí pouze čisté platině; ($p_{O_2} = 1,1 \times 10^{-3}$ Pa).

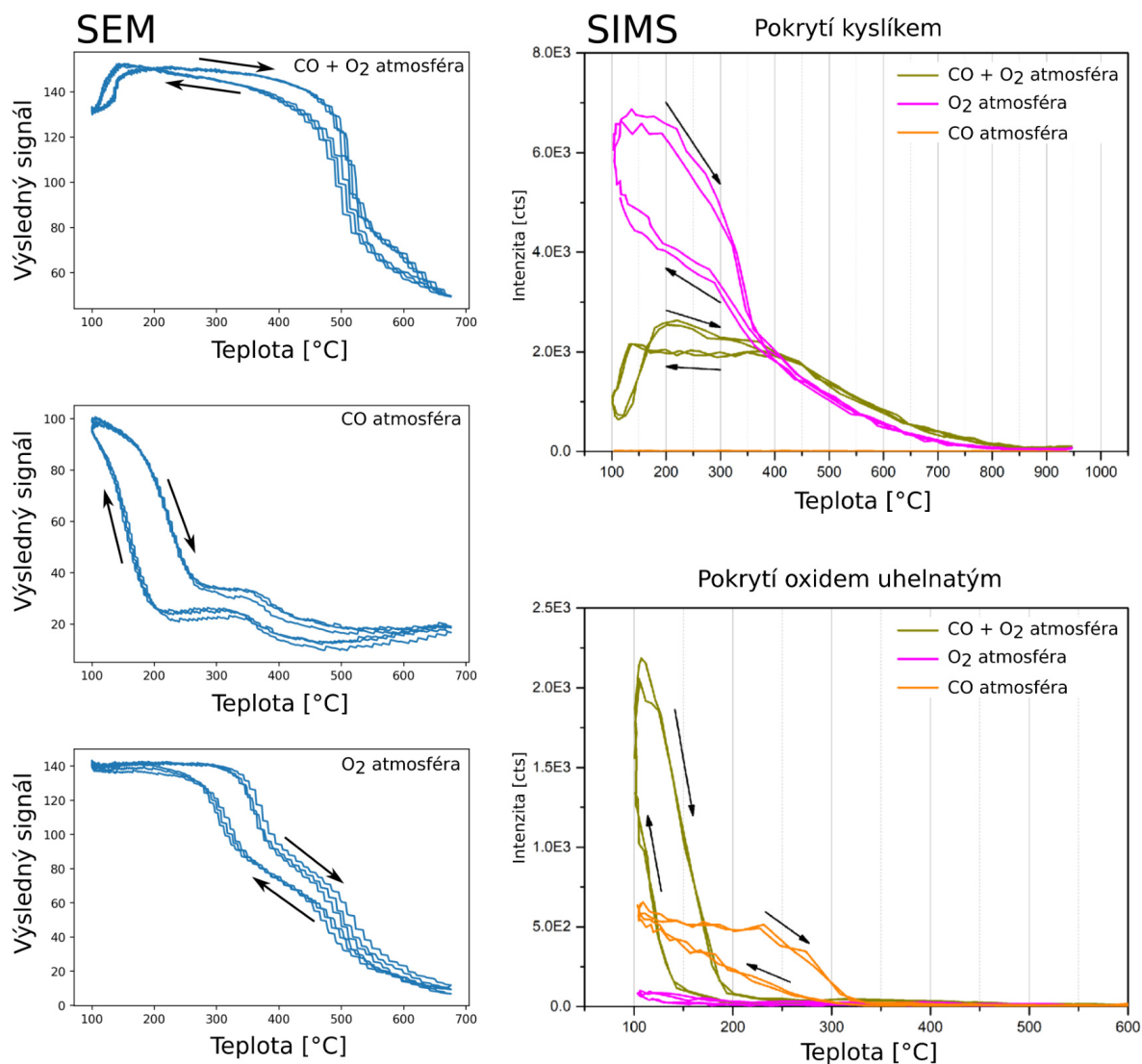


Obrázek 2.31: Grafy výsledného kontrastu CO. Na nízkých teplotách je povrch silně pokryt CO, nicméně na rozdíl od kyslíku desorbuje z povrchu platiny na mnohem nižší teplotě $T=180$ °C. Při maximálním proudu 2,5 A ~ 650 °C kontrast přináležejí pouze čisté platině; ($p_{CO} = 1,5 \times 10^{-4}$ Pa).

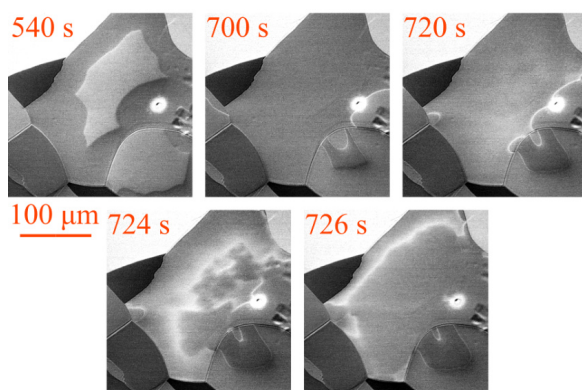


Obrázek 2.32: Grafy výsledného kontrastu mixu plynů v komoře. Některá zrna jsou na nízké teplotě pokryta CO, jiná stále kyslíkem. Od proudu 0,89 A ~ 141 °C a výše je povrch pokryt pouze kyslíkem. Na nejvyšší teplotě je povrch platiny nejvíce vyčištěn; ($p_{CO} = 1,2 \times 10^{-4}$ Pa; $p_{CO+O_2} = 1,1 \times 10^{-3}$ Pa).

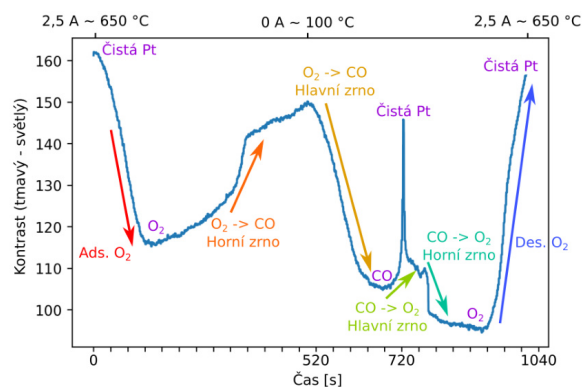
trastu s tím související (viz sekce 1.1.2). Tento světlý pruh byl pozorován taktéž v případě, kdy se na krátkou chvíli podařily vybudit oscilace při rychlém projíždění celého teplotního spektra. Na snímcích obrázku 2.35a lze nejprve pozorovat anomální světlý kyslík na tmavém pozadí CO. Kontrast kyslíku postupně klesá a lze pozorovat jeho tmavnutí. Na snímcích 2-5 lze na spodním zrně sledovat adsorbovaný kyslík a zmíněný světlý pruh na jeho hranici. Na hlavním zrně lze pozorovat výrazné rozšíření tohoto světlého pruhu se zvyšující se teplotou, což je doprovázeno výrazným zarůstáním povrchu nyní již tmavým kyslíkem. Z měření se zdá, že bílý pruh není podpovrchový kyslík, ale spíše – kvůli s teplotou urychlené reakci – vyčištěná platina od obou adsorbentů. Záznam kontrastu je na 2.35b. Lze na něm pozorovat vysoký pík čisté platiny v čase 724 s.



Obrázek 2.34: Hystereze v povrchovém pokrytí platiny adsorbenty při změnách teploty. Lze pozorovat komplementární výsledky získané pomocí dvou metod – SEM a SIMS. Měření na přístroji SIMS byla provedena Marcelem Janákem, únor 2021.



(a)



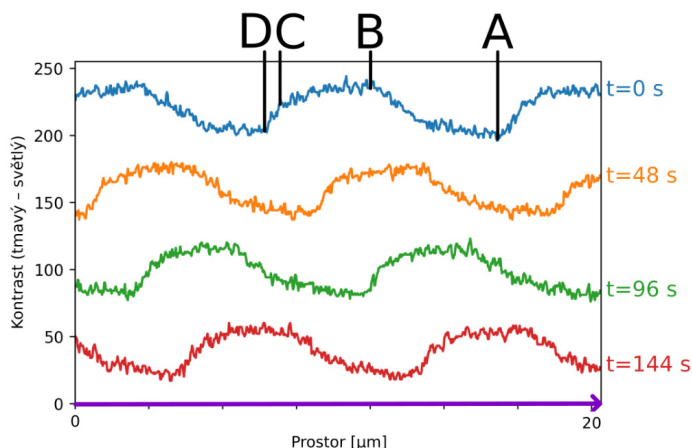
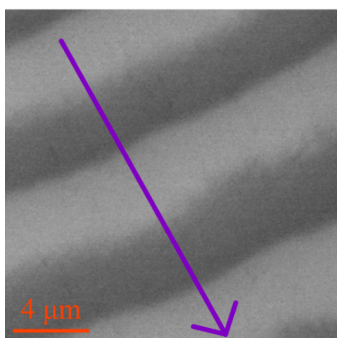
(b)

Obrázek 2.35: a) Série snímků zachycující změnu kontrastu v průběhu měření. Na hlavním zrně lze pozorovat výrazné rozšíření bílého pruhu na hranicích vln a pozadí se zvyšující se teplotou; b) výsledný kontrast v průběhu celého měření.

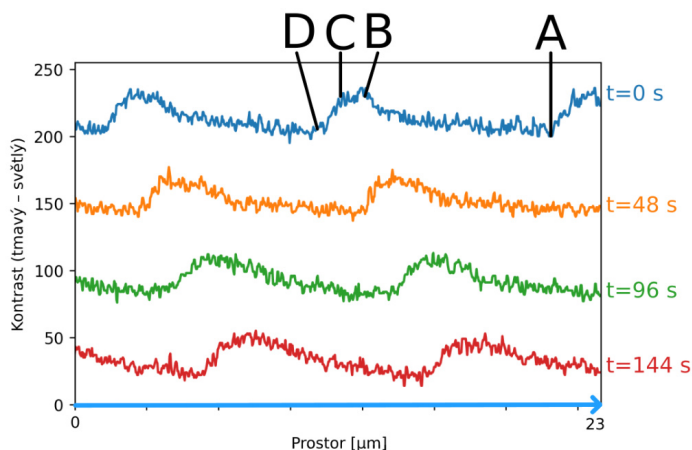
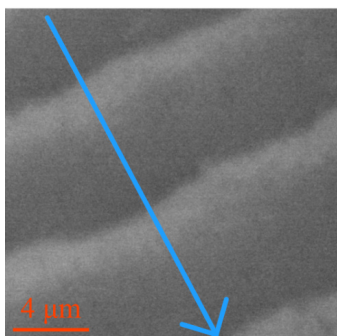
2.3.6. Kontrastní profil vln

Dalším cílem bylo zjistit, jak vypadá, a jakým způsobem se chová kontrastní profil vln. Za tímto účelem muselo být zmenšeno zorné pole, aby byl získán vysoký detail vln. Bylo nastaveno na pouhých 20–40 μm. Při dalším přiblížení se výrazně projevoval efekt svazku na průběh oscilací. Z důvodů rychlého postupu vln napříč zorným polem musela být navýšena skenovací rychlost, čímž došlo i k zvýšení pozorovaného šumu. Ten byl naopak kompenzován sčítáním několika snímků a tvořením průměrů. Za to bylo zapláceno lehkým rozmazáním vln, tedy opětovným snížením detailu. Když byly výše uvedené parametry vyladěny, byly získány poměrně zajímavé profily vln, jako je tomu na obrázku 2.36. V bodě A je kontrast nejnižší, tedy povrch je pokryt kyslíkem. Při přechodu do bodu B lze pozorovat exponenciální růst křivky, kdy je kyslík v rámci reakce spotřebován a na jeho místo adsorbují molekuly CO. Toto maximum se nachází v bodě B. Následně nastává velmi slabý pokles kontrastu a po dosažení bodu C dojde ke skokové změně, kdy je naopak všechen CO nahrazen O₂, čímž se dostáváme do stavu totožného se stavem v bodě A.

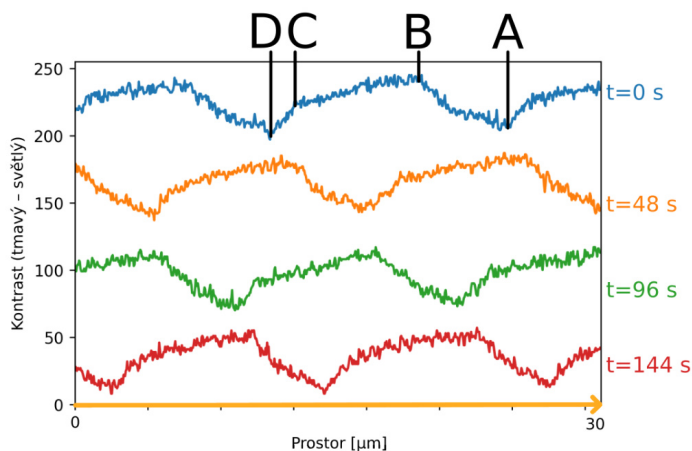
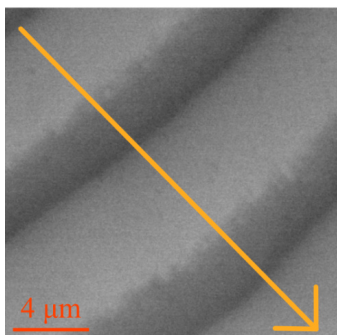
Profil vln byl také pozorován za lehkého zvýšení teploty. Kontrastní profil těchto vln je na obrázku 2.37. Průběh je téměř totožný s předchozím případem. Došlo k rozšíření kyslíkové části vln a zúžení části adsorbovaného CO. Zvýšením teploty se zintenzivněl termální rozklad molekul kyslíku na povrchu platiny v libovolný daný moment, proto lze pozorovat pomalejší exponenciální nárůst křivky a užší oblast adsorbovaného CO. V případě, že byla teplota snížena, je možné pozorovat odpovídající si výsledky (obrázek 2.38). Tato měření přináší podrobný pohled na profil vln za různých podmínek. Také opět utvrzuje závěry sekce 2.3.2.



Obrázek 2.36: 'Vyvážený' kontrastní profil vln. Mezi body A a B lze pozorovat exponenciální růst kontrastu, mezi body B a C velmi slabý lineární pokles a poté silnou skokovou změnu mezi C a D; ($p_{CO} = 1,5 \times 10^{-4}$ Pa; $p_{CO+O_2} = 1,08 \times 10^{-3}$ Pa; $I = 0,98$ A $\sim T = 154$ °C).



Obrázek 2.37: Kontrastní profil vln za vyšší teploty. Průběh je velice totožný s průběhem 'vyváženým.' Došlo k rozšíření a zúžení částí oscilací mezi jednotlivými body; ($p_{CO} = 1,5 \times 10^{-4}$ Pa; $p_{CO+O_2} = 1,08 \times 10^{-3}$ Pa; $I = 1,00$ A $\sim T = 157$ °C).



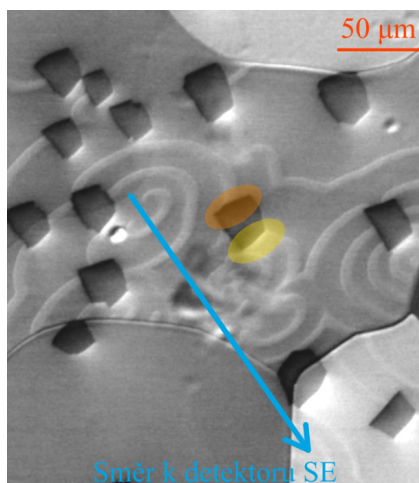
Obrázek 2.38: Kontrastní profil vln za nižší teploty. Průběh je komplementární s předchozími situacemi; ($p_{CO} = 1,5 \times 10^{-4}$ Pa; $p_{CO+O_2} = 1,0 \times 10^{-3}$ Pa; $I = 0,90$ A $\sim T = 144$ °C).

2.4. Oscilační reakce a grafen

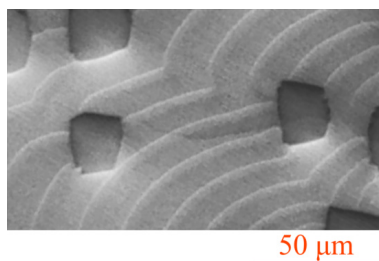
Při pokusech o pozorování efektu grafenu jako nanoreaktoru na průběh oscilační heterogenní katalýzy byly vytvářeny různorodé krystalky na předem vytipovaných – vzhledem k oscilačním reakcím aktivních – zrnech. Po napuštění správných poměrů plynů do komory bylo často pozorováno odlišné chování reakce: nevznikaly hezké spirály ani vlny jako dříve, ale spíše bylo pozorováno přelévání kontrastu po povrchu platiny. Lze tak usoudit, že tyto krystaly zde působí jako jakási překážka, přes kterou reakce nemůže proběhnout a které se musí vyhnout.

Samotný kontrast grafenu se choval velmi zvláštně. Po napuštění libovolného plynu do komory došlo k zatemnění jedné strany krystalu a k rozsvícení strany druhé (obrázek 2.39). Pokud bylo vzorkem otáčeno, bylo zjištěno, že toto rozsvícení směřuje neustále jedním směrem, a to směrem k detektoru. Jednalo se tedy o jev způsobený spojením pozice detektoru a interakce adsorbentů s krystaly grafenu.

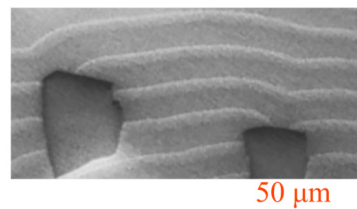
Při pokrytí platiny menším množstvím zrn grafenu, popřípadě zrn menšími – tedy více platiny bylo odkryto –, bylo pozorováno samouspořádání oscilací. Tyto oscilace se po povrchu opět šířily jako rovinné a kulové vlny či spirály. Bylo možné pozorovat zajímavý efekt grafenu na procházející tmavé kyslíkové vlny. Ty se ho držely, tedy docházelo k difrakci vln při průchodu kolem jednoho krystalu grafenu, či při průchodu mezi dvěma krystaly (obrázek 2.40a,b).



Obrázek 2.39: Na obrázku lze pozorovat rozsvícení a zatemnění části grafenu vlivem adsorbentu. Žlutou barvou je označena část rozsvíceného grafenu, oranžovou zatemněná část. Rozsvícení je efektem pozice detektoru a interakce adsorbentů s krystaly grafenu.

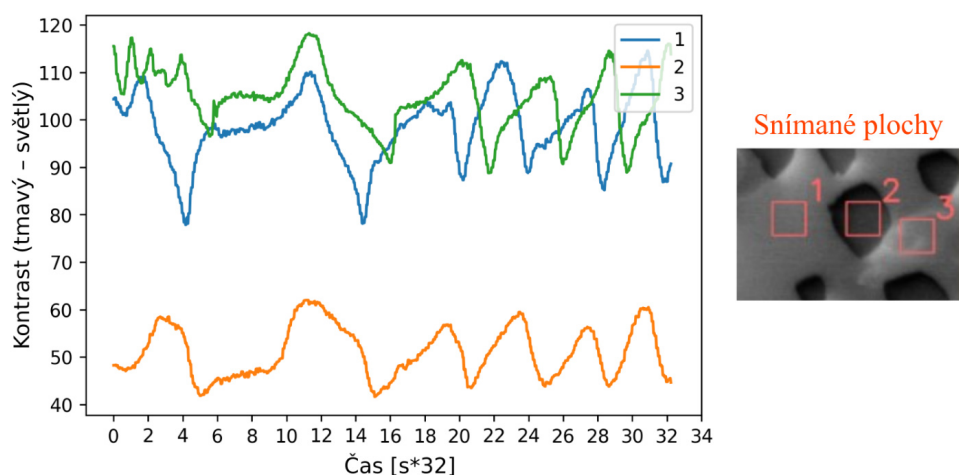


(a)



(b)

Obrázek 2.40: a) a b) Difrakce vln na krystalech grafenu.

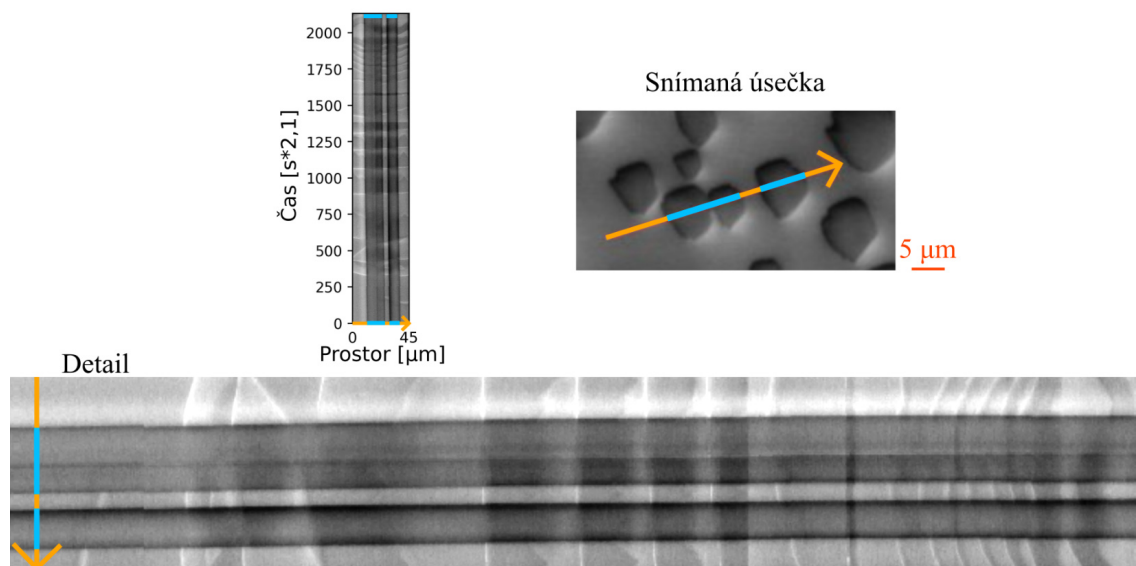


Obrázek 2.41: Změny kontrastu při reakci pod krystalem grafenu a mimo něj; ($p_{CO} = 1,4 \times 10^{-4}$ Pa; $p_{CO+O_2} = 5,8 \times 10^{-4}$ Pa; $I = 1,02$ A $\sim T = 160$ °C).

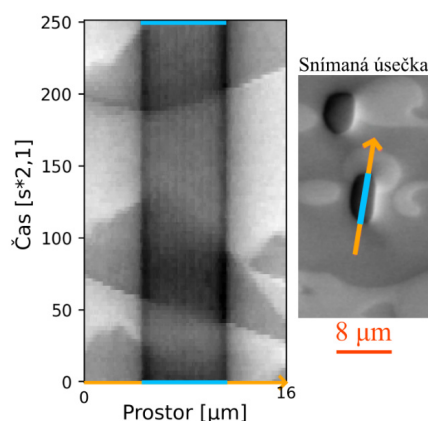
Ve všech měřeních nebyla okem pozorována žádná změna kontrastu grafenu, pokud byl obraz vyhodnocen zpětně pomocí programu v pythonu, změna v grafech byla patrná. Z obrázku 2.41 je zřejmé, že i pod krystalem grafenu lze pozorovat změnu kontrastu (oranžová křivka). Kontrast do určité míry kopíruje zbylé dvě křivky.

V další fázi měření byly vytvořeny vzorky s různým pokrytím grafenu a byly vždy vybudzeny oscilace. Byl prováděn řez obrazem (šipka v obrázcích), který byl vykreslen v čase. Modře označené úseky na obrázcích jsou krystaly grafenu. Při pohledu na obrázek 2.42 a jeho detail či obrázek 2.43 lze pozorovat vlny probíhající pod krystalem grafenu. Tyto vlny se jeví mnohem méně ostré, nežli vlny mimo grafen. Toto nejspíše bude způsobené tím, že molekuly nemůžou přímo dosednout na povrch grafenu a reagovat. Naopak musí dosednout na platinu, poté interkalovat pod grafen a až poté mohou vzájemně reagovat, což dozajista ovlivní průběh reakce. Proces je ještě složitější pro kyslík, který musí být nejdříve termálně rozložen. Proces je podložen měřením uvedeným na obrázku 2.44. Byl vytvořen větší krystal grafenu a následně byly provedeny dva řezy – jeden na okraji grafenu a druhý ve větší hloubce. Změna kontrastu byla pozorována pouze na okraji grafenu, nikoliv v jeho středu.

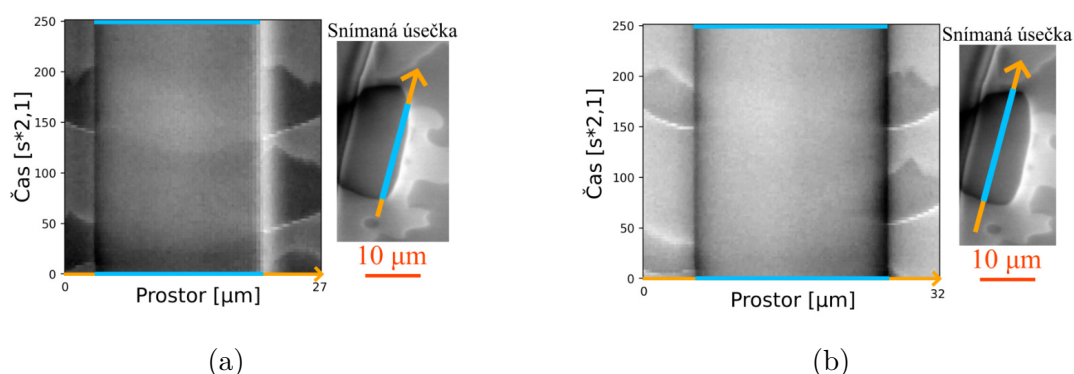
Při posledním provedeném pokusu byl vzorek s grafenem vytažen z UHV na vzduch. Po dvou týdnech došlo k oslabení vazby mezi krystalem grafenu a substrátem, tedy mělo být dosaženo snazší interkalace molekul pod vrstvu. Po návratu do UHV skutečně nebyla pozorována anomálie kontrastu grafenu při adsorpci plynů na povrchu platiny. Vytažený vzorek byl velmi znečištěn, což byl problém, neboť nečistoty šly odstranit až při teplotách 300 °C v kyslíkové atmosféře. Právě na této teplotě také docházelo k leptání grafenu. Výsledné krystaly grafenu tak byly poškozeny a následně vybudzená oscilační reakce se neprojevila žádným speciálním průběhem. Časová náročnost experimentu již neumožnila provést další měření.



Obrázek 2.42: Řez několika krystaly grafenu vykreslený v čase. Lze pozorovat změny kontrastu pod grafenem; ($p_{CO} = 1,4 \times 10^{-4}$ Pa; $p_{CO+O_2} = 5,8 \times 10^{-4}$ Pa; $I = 1,02$ A $\sim T = 160$ °C).



Obrázek 2.43: Změny kontrastu pod grafenem; ($p_{CO} = 1,3 \times 10^{-4}$ Pa; $p_{CO+O_2} = 5,7 \times 10^{-4}$ Pa; $T = 175$ °C).



Obrázek 2.44: a) Řez krystalem grafenu provedený poblíž jeho hranice. Lze pozorovat změnu kontrastu grafenu v čase; b) Řez krystalem grafenu provedený daleko od jeho okrajů. V tomto případě nelze pozorovat výrazné změny kontrastu jako v předchozím případě; ($p_{CO} = 1,3 \times 10^{-4}$ Pa; $p_{CO+O_2} = 5,7 \times 10^{-4}$ Pa; $T = 175$ °C).

Závěr

V rámci bakalářské práce byla vybudována oscilační heterogenní katalytická reakce CO a O₂ na povrchu platiny. Reakce byla zkoumána za různých podmínek. Platina byla následně pokrývána krystaly grafenu s cílem pozorovat jeho efekt jako nanoreaktoru na danou reakci.

V průběhu posledních dvou let jsem se důkladně seznámil s mikroskopem UHV-SEM od společnosti TESCAN. Mikroskop byl modifikován pro nastávající měření: bylo k němu sestaveno přetlakové potrubí, připojeno iontové dělo a hmotnostní spektrometr. Dále byly sestaveny různé druhy paletky pro růst grafenu a heterogenní katalýzu.

Vyzkoušel jsem různé postupy růstu jedno a vícevrstvého grafenu na platině. Byla využita metoda CVD a proces segregace. Správnými změnami teplot jsem vytvořil pokrývky platiny velikosti 200 000 μm² pro jednu vrstvu a 10 000 μm² pro dvě vrstvy. Byly vyzkoušeny také alternativní metody růstu grafenu. Ve výsledku jsem byl schopen vytvořit vrstvy určitých velikostí na požadovaných zrnech.

Nejtěžší částí práce se ukázalo být vybudování oscilační reakce CO a O₂. Ačkoliv je reakce dobře popsána a podmínky jejího běhu jsou již zaznamenány, v rámci měření vyvstaly různé problémy, které musely být postupně překonány. Objevil jsem správné podmínky a zdokonalil postup vybudování oscilací za podmínek co nejbližších UHV. Následně byl zkoumán význam kontrastu vln a pozadí, kde bylo odhaleno, že ve většině případů se adsorbovaný kyslík jeví tmavě, kdežto adsorbovaný oxid uhelnatý světle. Pouze na začátcích jednotlivých experimentů mnohdy došlo k prohození kontrastu vln a pozadí, ale krátkodobým vyčkáním či změnou podmínek došlo k nápravě oné anomálie.

Reakce byla dále pozorována při nejrůznějších změnách externích parametrů. Při snížení celkového tlaku v komoře došlo k výraznému zpomalení postupu vln po povrchu platiny, a to až na rychlost $v \approx 0,4 \mu\text{m}/\text{min}$. V případě zvýšení tlaku došlo k jejich zrychlení až na $v \approx 15 \mu\text{m}/\text{min}$. Pokud byl měněn parciální tlak pouze jednoho plynu, byl jsem schopen ovládat tloušťku vln, tedy povrchové pokrytí platiny kyslíkem a CO. Změny teploty měly podobný efekt. Za nízkých teplot byla platina pokryta CO, za vysokých kyslíkem. Změnou teploty jsem dále měnil charakter oscilací (přechod: postupné vlny → spirály → chaos; při zvyšování teploty). Periodickou změnou teploty byla pozorována hystereze v pokrytí povrchu jednotlivými adsorbenty. Pokud byl povrch pokryt kyslíkem, poklesem teploty byly snadno vybudovány vlny. V případě opačném byl povrch dlouhou dobu pokryt CO a následně za krátkého běhu oscilací rychle přešel do plného pokrytí kyslíkem. Koeficienty ulpění s_{O_2} a s_{CO} jsou tedy závislé na aktuálním pokrytí povrchu adsorbenty, což se dozajista uplatňuje při průběhu samotných oscilací, kdy pokrytí substrátu jednotlivými plyny neustále osciluje.

Dále byl sledován efekt elektronového svazku na oscilace. Ačkoli je elektronová mikroskopie považována za nedestruktivní metodu, osvětlení probíhajících oscilací elektrony mělo výrazný efekt. Každá oscilační reakce v rámci hodiny ustala, což může být způsobeno rozkladem molekul CO elektrony a zanášením povrchu uhlíkem. Až po ohřevu na vysokou teplotu, tedy vyčištění vzorku, mohla být vybudována další série oscilací. Při nastavení malého rastrovacího okna svazek aktivně působil na rychlost pohybu vln po povrchu, kterou snižoval. V neposlední řadě jsem svazkem měnil pokrytí povrchu adsorbentem či přímo spouštěl oscilace.

Jednotlivé plyny byly následně zkoumány samostatně, čímž byly utvrzeny závěry předchozích měření a byl nastíněn možný mechanismus, který zapříčiňuje anomální prohození

kontrastu. I v tomto případě byl objeven vznik hystereze při adsorpci a desorpci plynů. Hysterezní křivky byly srovnány s měřeními Marcela Janáka a byla objevena vysoká komplementarita výsledků získaných dvěma metodami (SEM, SIMS).

Vytvořené kontrastní profily vln přináší bližší pohled na probíhající reakci. Výsledky se dají opět interpretovat jako podložení předchozích závěrů. Nejdůležitější výsledky byly získány na konci práce. Na částečně pokryté platině grafenem byly vybuzeny oscilační reakce. Nebylo předem známo, zadali bude pozorována změna kontrastu i pod grafenem, ale po mnoha měřeních a zpětné analýze v pythonu byla pozorována záměna adsorbentů na místech pokrytých grafenem. Adsorbenty se pod povrchem chovaly odlišně – ve velkých vzdálenostech od okrajů grafenu nebyla změna kontrastu patrná. Grafen tedy při nízkých tlacích v komoře působí spíše jako překážka pro probíhající oscilace než jako nanoreaktor umocňující heterogenní katalýzu. Důvodem je nejspíše stále silná interakce mezi platinou a vrstvou grafenu, kterou by bylo potřeba nejdříve oslabit.

Všechna měření se ukázala být velmi zajímavá, ovšem vysoce komplexní. I když byly objeveny různé postupy a zjištěny zajímavé a překvapivé výsledky, téměř vždy by mohl být nalezen nový experiment upřesňující získané znalosti. I nadále je důležité v práci pokračovat a dokončit například pokusy s nanoreaktorem.

Seznam literatury

- [1] IMBIHL, Ronald a Gerhard ERTL. Oscillatory Kinetics in Heterogeneous Catalysis. *Chemical Reviews* [online]. 1995, **95**(3), 697-733. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:[10.1021/cr00035a012](https://doi.org/10.1021/cr00035a012)
- [2] MU, Rentao, Qiang FU, Li JIN, Liang YU, Guangzong FANG, Dali TAN a Xinhe BAO. Visualizing Chemical Reactions Confined under Graphene. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2012, **51**(20), 4856-4859. ISSN 14337851. Dostupné z: doi:[10.1002/anie.201200413](https://doi.org/10.1002/anie.201200413)
- [3] YAO, Yunxi, Qiang FU, Y. Y. ZHANG, et al. Graphene cover-promoted metal-catalyzed reactions. *Proceedings of the National Academy of Sciences* [online]. 2014, **111**(48), 17023-17028. ISSN 0027-8424. Dostupné z: doi:[10.1073/pnas.1416368111](https://doi.org/10.1073/pnas.1416368111)
- [4] REIMER, Ludwig. Introduction. REIMER, Ludwig. *Scanning Electron Microscopy* [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1998, 1998, s. 1-12. Springer Series in Optical Sciences. ISBN 978-3-642-08372-3. Dostupné z: doi:[10.1007/978-3-540-38967-5_1](https://doi.org/10.1007/978-3-540-38967-5_1)
- [5] JEOL ltd. (Japanese Electron Optics Laboratory). *Scanning Electron Microscope A To Z* [online]. Dostupné z: URL: https://www.jeol.co.jp/en/applications/pdf/sm/sem_atoz_all.pdf
- [6] EGERTON, Ray F. The Scanning Electron Microscope. EGERTON, Ray F. *Physical Principles of Electron Microscopy* [online]. Boston, MA: Springer US, 2005, 2005, s. 125-153. ISBN 978-0-387-25800-3. Dostupné z: doi:[10.1007/0-387-26016-1_5](https://doi.org/10.1007/0-387-26016-1_5)
- [7] WILLINGER, M. *In situ Electron Microscopy* [online]. Dostupné z: URL: <https://www.youtube.com/watch?v=PIQBe0hlAis>
- [8] ZHEN, Zhen a Hongwei ZHU. Structure and Properties of Graphene. *Graphene* [online]. Elsevier, 2018, 2018, s. 1-12. ISBN 9780128126516. Dostupné z: doi:[10.1016/B978-0-12-812651-6.00001-X](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812651-6.00001-X)
- [9] NOVOSELOV, K. S. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* [online]. 2004, **306**(5696), 666-669. ISSN 0036-8075. Dostupné z: doi:[10.1126/science.1102896](https://doi.org/10.1126/science.1102896)
- [10] ZHENG, Shuting, Mengqi ZENG, Hui CAO, Tao ZHANG, Xiaowen GAO, Yao XIAO a Lei FU. Insight into the rapid growth of graphene single crystals on liquid metal via chemical vapor deposition. *Science China Materials* [online]. 2019, **62**(8), 1087-1095. ISSN 2095-8226. Dostupné z: doi:[10.1007/s40843-019-9406-7](https://doi.org/10.1007/s40843-019-9406-7)
- [11] MISEIKIS, V., S. XIANG, S. RODDARO, S. HEUN a C. COLETTI. Perfecting the Growth and Transfer of Large Single-Crystal CVD Graphene: A Platform Material for Optoelectronic Applications. MORANDI, Vittorio a Luca OTTAVIANO, ed. *GraphITA* [online]. Cham: Springer International Publishing, 2017,

2017-09-27, s. 113-124. Carbon Nanostructures. ISBN 978-3-319-58132-3. Dostupné z: doi:[10.1007/978-3-319-58134-7_8](https://doi.org/10.1007/978-3-319-58134-7_8)

- [12] LI, Jing, Xuan-Yun WANG, Xing-Rui LIU, Zhi JIN, Dong WANG a Li-Jun WAN. Facile growth of centimeter-sized single-crystal graphene on copper foil at atmospheric pressure. *Journal of Materials Chemistry C* [online]. 2015, **3**(15), 3530-3535. ISSN 2050-7526. Dostupné z: doi:[10.1039/C5TC00235D](https://doi.org/10.1039/C5TC00235D)
- [13] CHEN, Xiangping, Lili ZHANG a Shanshan CHEN. Large area CVD growth of graphene. *Synthetic Metals* [online]. 2015, **210**, 95-108. ISSN 03796779. Dostupné z: doi:[10.1016/j.synthmet.2015.07.005](https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2015.07.005)
- [14] SUNG, Chien-Min a Ming-Fong TAI. Reactivities of transition metals with carbon: Implications to the mechanism of diamond synthesis under high pressure. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* [online]. 1997, **15**(4), 237-256. ISSN 02634368. Dostupné z: doi:[10.1016/S0263-4368\(97\)00003-6](https://doi.org/10.1016/S0263-4368(97)00003-6)
- [15] SEAH, Choon-Ming, Siang-Piao CHAI a Abdul Rahman MOHAMED. Mechanisms of graphene growth by chemical vapour deposition on transition metals. *Carbon* [online]. 2014, **70**, 1-21. ISSN 00086223. Dostupné z: doi:[10.1016/j.carbon.2013.12.073](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.12.073)
- [16] PLUTNAR, Jan, Martin PUMERA a Zdeněk SOFER. The chemistry of CVD graphene. *Journal of Materials Chemistry C* [online]. 2018, **6**(23), 6082-6101. ISSN 2050-7526. Dostupné z: doi:[10.1039/C8TC00463C](https://doi.org/10.1039/C8TC00463C)
- [17] SUN, Jie, Youngwoo NAM, Niclas LINDVALL, Matthew T. COLE, Kenneth B. K. TEO, Yung WOO PARK a August YURGENS. Growth mechanism of graphene on platinum: Surface catalysis and carbon segregation. *Applied Physics Letters* [online]. 2014, **104**(15). ISSN 0003-6951. Dostupné z: doi:[10.1063/1.4871978](https://doi.org/10.1063/1.4871978)
- [18] ERTL, G. Oscillatory Kinetics and Spatio-Temporal Self-Organization in Reactions at Solid Surfaces. *Science* [online]. 1991, **254**(5039), 1750-1755. ISSN 0036-8075. Dostupné z: doi:[10.1126/science.254.5039.1750](https://doi.org/10.1126/science.254.5039.1750)
- [19] ERTL, G. *Oscillatory Catalytic Reactions at Single-Crystal Surfaces* [online]. Elsevier, 1990, 1990, s. 213-277. Advances in Catalysis. ISBN 9780120078370. Dostupné z: doi:[10.1016/S0360-0564\(08\)60366-1](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60366-1)
- [20] LADAS, S., R. IMBIHL a G. ERTL. Kinetic oscillations and facetting during the catalytic CO oxidation on Pt(110). *Surface Science* [online]. 1988, **198**(1-2), 42-68. ISSN 00396028. Dostupné z: doi:[10.1016/0039-6028\(88\)90471-2](https://doi.org/10.1016/0039-6028(88)90471-2)
- [21] IMBIHL, R., M. P. COX a G. ERTL. Kinetic oscillations in the catalytic CO oxidation on Pt(100): Experiments. *The Journal of Chemical Physics* [online]. 1986, **84**(6), 3519-3534. ISSN 0021-9606. Dostupné z: doi:[10.1063/1.450238](https://doi.org/10.1063/1.450238)
- [22] JAKUBITH, S., H. H. ROTERMUND, W. ENGEL, A. VON OERTZEN a G. ERTL. Spatiotemporal concentration patterns in a surface reaction: Propagating and standing waves, rotating spirals, and turbulence. *Physical Review Letters* [online]. 1990, **65**(24), 3013-3016. ISSN 0031-9007. Dostupné z: doi:[10.1103/PhysRevLett.65.3013](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.65.3013)

- [23] SUN, P. Z., Q. YANG, W. J. KUANG, et al. Limits on gas impermeability of graphene. *Nature* [online]. 2020, **579**(7798), 229-232. ISSN 0028-0836. Dostupné z: doi:[10.1038/s41586-020-2070-x](https://doi.org/10.1038/s41586-020-2070-x)
- [24] PERILLI, Daniele, Sara FIORI, Mirco PANIGHEL, et al. Mechanism of CO Inter-calation through the Graphene/Ni(111) Interface and Effect of Doping. *The Journal of Physical Chemistry Letters* [online]. 2020, **11**(20), 8887-8892. ISSN 1948-7185. Dostupné z: doi:[10.1021/acs.jpcclett.0c02447](https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.0c02447)
- [25] GENG, D., B. WU, Y. GUO, et al. Uniform hexagonal graphene flakes and films grown on liquid copper surface. *Proceedings of the National Academy of Sciences* [online]. 2012, **109**(21), 7992-7996. ISSN 0027-8424. Dostupné z: doi:[10.1073/pnas.1200339109](https://doi.org/10.1073/pnas.1200339109)
- [26] PALACIO, Irene, Gonzalo OTERO-IRURUETA, Concepción ALONSO, et al. Chemistry below graphene: Decoupling epitaxial graphene from metals by potential-controlled electrochemical oxidation. *Carbon* [online]. 2018, **129**, 837-846. ISSN 00086223. Dostupné z: doi:[10.1016/j.carbon.2017.12.104](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.12.104)
- [27] BALTRUSCHAT, Helmut a Siegfried ERNST. Molecular Adsorbates at Single-Crystal Platinum-Group Metals and Bimetallic Surfaces. *ChemPhysChem* [online]. 2011, **12**(1), 56-69. ISSN 14394235. Dostupné z: doi:[10.1002/cphc.201000644](https://doi.org/10.1002/cphc.201000644)
- [28] MCMILLAN, N, T LELE, C SNIVELY a J LAUTERBACH. Subsurface oxygen formation on Pt(100): Experiments and modeling. *Catalysis Today* [online]. 2005, **105**(2), 244-253. ISSN 09205861. Dostupné z: doi:[10.1016/j.cattod.2005.02.042](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.02.042)

Seznam zkratek

CEITEC	<i>Central European Institute of Technology</i> – Středoevropský technologický institut
UHV	<i>Ultra High Vacuum</i> – ultra vysoké vakuum
PEEM	<i>Photoemission Electron Microscopy</i> – fotoemisní elektronová mikroskopie
SEM	<i>Scanning Electron Microscope</i> – rastrovací elektronový mikroskop
SIMS	<i>Secondary Ion Mass Spectrometry</i> – hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů
AES	<i>Auger Electron Spectroscopy</i> – spektroskopie Augerových elektronů
SAM	<i>Scanning Auger Microscopy</i> – rastrovací Augerově mikroskopie
LEED	<i>Low Energy Electron Diffraction</i> – nízkenergiová elektronová difrakce
FEG	<i>Field-Emission Gun</i> – zdroj emise elektrickým polem
BSE	<i>Back-Scattered electrons</i> – zpětně odražené elektrony
SE	<i>Secondary electrons</i> – sekundární elektrony
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i> – chemická depozice par na substrát
DFT	<i>Density functional theory</i>